



**МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени
М.В.ЛОМОНОСОВА
(МГУ)**

Ленинские горы, Москва,
ГСП-1, 119991
Телефон: 8-495-939-10-00
Факс: 8-495-939-01-26

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»



А.А.Федянин

202_г.

27.12.2024 № 923-24/013-03

На №

Отзыв

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» на диссертационную работу Сморгчова Кирилла Георгиевича на тему «Процессы парообразования и термодинамические характеристики оксидных систем на основе р- и d- переходных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 1.4.4. – Физическая химия (Химические науки).

Новые технологии в переоснащении промышленности требуют применения материалов с определёнными физическими свойствами, синтез которых включает процессы, протекающие при высоких температурах, ~ 2000 К. В этом аспекте современное материаловедение отчасти сталкивается с проблемами исследования высокотемпературных процессов, которые возникали в период бурного развития ракетной техники в 50-60-х годах 20-го столетия. Для решения этих задач создавались и быстро развивались специальные экспериментальные методы определения физико-химических свойств веществ, а также изучения процессов/реакций с их участием в условиях, максимально близких к условиям их синтеза и эксплуатации. К таким методам, безусловно, относится высокотемпературная масс-спектрометрия (ВТМС), являющаяся основным инструментом исследований, проведённых Сморгчовым Кириллом

Георгиевичем при выполнении диссертационной работы. **Актуальность** работы очевидна, и подкрепляется целым набором полезных свойств выбранных объектов исследования. Автор не ограничивается общей констатацией целесообразности своих исследований: примеры практического применения выбранных соединений и систем с указанием литературных источников приводятся не только в постановке и обосновании общей цели диссертации и её задач, но и в разделах, посвящённых обзору основных результатов прежних работ.

Диссертация Сморчкова К.Г. имеет традиционную структуру и включает Введение, Обзор литературы, Экспериментальную часть, Результаты и их обсуждение, Выводы, Список литературы и Приложение. В разделе Введение дана мотивация выбора темы диссертации и постановки необходимых исследований. Подчёркивается востребованность термодинамических данных для процессов с участием оксидов p - и d -переходных металлов. Выделены процессы парообразования, изучение которых позволяет решать такие задачи как определение состава пара и парциальных давлений компонентов, построение p - x сечений p - T - x фазовых диаграмм систем на основе этих оксидов. В разделе обозначена цель работы и намечены задачи для её достижения. Отметим, что общая постановка работы и выбор экспериментального метода, ВТМС, полностью обоснованы. Введение включает также необходимые сведения о «Научной новизне» и «Практической значимости» работы, «Личном вкладе автора» и «Степени достоверности результатов». Кроме того, приведены «Положения, выносимые на защиту», отражены «Методы исследования», представлен перечень конференций, на которых были доложены результаты работы, а также проектов, в рамках которых проведены исследования. Указано количество публикаций по теме диссертации.

Обзор литературы состоит из 13-ти разделов по числу систем, которые включают соединения или области составов, являющиеся объектами исследований. Что касается литературных источников, можно отметить довольно широкий временной интервал охвата публикаций. В списке литературы, который включает 344 ссылки, имеются работы, относящиеся к первой четверти 20-го столетия. Очевидно, интерес к определению физико-химических свойств выбранных и близких к ним соединений возник уже давно. Однако за достаточно длительный период появляющийся в печати научный материал уже наверняка анализировался в обзорных статьях и, возможно, в монографиях. Нисколько не умаляя ценность ранних исследований, можно было бы ограничиться подробным анализом работ, появившихся за последние ~30 лет. Подача материала в разделах осуществлена примерно по одинаковой схеме: вначале приводятся данные о фазовой диаграмме системы, затем термодинамические характеристики наиболее интересных и важных для исследований

соединений. Для общей оценки диссертационной работы имеет смысл совместный анализ литературных данных, полученных экспериментальных результатов, сделанных обобщений и выводов по объектам, заявленным как основные.

Одна из основных задач работы – получение фазы АЛОНа, который представляет γ -фазу оксонитрида алюминия, и необходим «для получения материала с удовлетворительными оптическими и механическими характеристиками». В отношении термодинамической устойчивости АЛОНа интересны фазовые диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$ (рисунки 1 и 2, стр. 26), согласно которым температуры существования фазы Алона превышают $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Причём, как отмечается автором, «известные на сегодняшний день модели $T-x$ фазовых диаграмм системы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlN}$ достаточно подробно и надёжно описывают физико-химические свойства этой системы, особенно в области существования гомогенной фазы γ -АЛОНа». Между тем, фаза АЛОНа, как продукт высокотемпературного синтеза, оказывается вполне устойчивой и при низких температурах, вплоть до комнатной, что позволяет проводить рентгеноструктурные и рентгенофазовые исследования. В этой связи было бы нелишним включить рентгенографические данные в раздел 1.4 Литобзора, поскольку именно метод РФА использовался для идентификации АЛОНа в продуктах синтеза.

В Литобзоре приведены результаты ряда исследований по синтезу АЛОНа (таблица 3, стр. 28), очевидно, с целью выбора наиболее оптимального способа. Среди имеющихся в таблице данных наиболее простым видится твердофазный синтез по реакции $\{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN} \rightarrow \text{АЛОН}\}$ с образованием одного продукта, но почему-то этот способ подробно не рассмотрен. Для синтеза использовался отжиг смеси $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв})$ и $\text{AlN}(\text{тв})$ в атмосфере азота ($p(\text{N}_2) = 1\text{ атм}$), однако такой способ не ограничен твердофазной реакцией. Действительно, среди возможных реакций (4.1-4.3), первые две – конкурирующие, причём по реакции 4.2 один реагент (Al_2O_3) переводится в другой (AlN). Тем самым, исключается максимальный выход продукта, хотя и подавляется распад нитрида AlN . Отметим, что в перечне ранее использовавшихся реакций синтеза АЛОНа (таблица 3, стр. 28) азот (или азот-содержащие реагенты) использовались только в сочетании с Al_2O_3 ; видимо, для синтеза *in situ* нитрида AlN , с последующим образованием АЛОНа по твердофазной реакции (4.1).

Любопытные результаты получены при отжиге смеси $\{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}\}$ в вакууме (непосредственно в масс-спектрометре). Констатация синтеза только фазы АЛОНа в этих условиях (стр.79) свидетельствует об эффективности твердофазной реакции. Заметим, что подготовка смеси $\{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}\}$ (использование наноразмерных частиц оксида Al_2O_3 и микрочастиц нитрида AlN , тщательное перемешивание) полностью соответствует

требованиям подготовки реагентов для твердофазной реакции. Парообразование фазы АЛОНа (реакции 4.4 и 4.5), по сути, представляет собой «выжигание» нитрида AlN с переходом в газовую фазу атомов Al и молекул N₂. Активность нитрида AlN в АЛОНе оценивалась в предположении его конгруэнтной сублимации по реакции разложения 4.9, и достижения в ней равновесия. Примечательно, что активность оказывается примерно постоянной и близкой к единице в довольно широкой области составов.

Для синтеза образцов прозрачной керамики на основе фазы АЛОНа использовалась твердофазная реакция при давлении азота $p \leq 1$ Па. Несмотря на низкое давление, в составе продуктов присутствовал нитрид AlN, а синтез протекал с потерей массы, которая возрастала с увеличением продолжительности отжига. Объяснение этих результатов основывается на предположении о натекании в установку воздуха, неполного окисления материала тигля (углерод) кислородом до CO(г), и последующего восстановления оксида Al₂O₃ до Al(г). В перечне предполагаемых реакций (4.14 – 4.17) убыль массы действительно обеспечивается только отгонкой Al(г), однако при этом допускается взаимодействие Al(тв/г) с азотом с образованием нитрида. В этой связи, интересно рассмотреть альтернативную возможность потери массы, например, частичный распад нитрида алюминия при сравнительно низком давлении азота. Что же касается участия кислорода, то его поток в реакционную систему (натекание) вряд ли сильно превышает общий поток азота, поступающий в реактор с воздухом (натекание) и подаваемый извне. Любопытно, что наиболее хороший результат (полупрозрачный образец АЛОНа, рисунок 17) всё же получен при парциальном давлении азота 275 Па, что практически совпадает с оценкой давления азота при испарении АЛОНа (уравнение 4.11, стр. 83), $p(\text{N}_2) = 2.7 \cdot 10^{-3}$ атм ≈ 280 Па.

На основании полученных результатов автором сделан вполне обоснованный вывод, суть которого сводится к применению наиболее ожидаемого способа получения керамики – твердофазный синтез, включающий два этапа отжига образца с промежуточным диспергированием, в атмосфере азота, давление которого не меньше парциального давления азота над фазой АЛОНа. И всё же для исключения влияния «натеканий» на состав продуктов, видимо, стоит рассмотреть схему твердофазного синтеза в атмосфере близкой к инертной (например, сухой аргон, $p \geq 1$ атм) с добавлением азота ($p \approx 2.7 \cdot 10^{-3}$ атм).

Судя по литературным данным, система MgO – Al₂O₃ изучена достаточно подробно: известны фазовые диаграммы (рисунки 3 и 4), составы и физико-химические свойства конденсированных фаз. Наиболее интересной частью фазовой диаграммы MgO – Al₂O₃ является область существования шпинели MgAl₂O₄, поэтому неудивительно, что

наибольшее внимание при анализе литературных данных уделено свойствам этого соединения и области твёрдых растворов $MgAl_2O_4 - Al_2O_3$. Что же касается парообразования $MgAl_2O_4(тв)$, наиболее проблемными, по мнению автора, представляются расчёты активности оксида MgO . Исследование парообразования в системе $MgO - Al_2O_3$ проведено для всех областей составов при температурах 1750 – 2100 К. Особенностью подготовки экспериментов является модифицирование внутренней поверхности вольфрамовых ячеек (напыление слоя иридия) для минимизации взаимодействия $W(мет)$ с компонентами пара системы. По результатам изотермических испарений навесок, соответствующих областям $MgO - MgAl_2O_4$, шпинели $MgAl_2O_4$ и области $MgAl_2O_4 \cdot 0.793 Al_2O_3 - \alpha-Al_2O_3$, рассчитаны давления компонентов пара и общие давления, а также активность MgO в области $MgAl_2O_4 \cdot 0.793 Al_2O_3 - \alpha-Al_2O_3$. Согласно данным таблицы 15 (стр. 93) и полученному $p - x$ -сечению фазовой диаграммы (рисунок 18, стр. 96), при смещении состава к области оксида алюминия общее давление пара снижается ($T = 1900$ К). Эта тенденция также отражается изменением давления паров магния по уравнениям (4.31) и (4.34). Отметим, что полученные температурные зависимости давлений атомарного и молекулярного кислорода для области $MgAl_2O_4 \cdot 0.793 Al_2O_3 - \alpha-Al_2O_3$, могут быть полезны при разработке синтеза керамики на основе магниевой шпинели (стр. 97).

Довольно подробная информация о физико-химических свойствах оксидов лития и тантала, а также многочисленных соединений в системе $Li_2O - Ta_2O_5$ представлена в разделах 1.6 – 1.8 Литературного обзора. Помимо выбора необходимых термодинамических величин, эти данные позволяют наиболее оптимальным образом подготовить высокотемпературный эксперимент. Так, при исследовании состава пара системы $Li_2O - Ta_2O_5$ использовались платиновые эффузионные камеры, поскольку ячейки такого типа успешно применялись в прежних работах. Однако, в опытах по испарению образцов наблюдалось заметное взаимодействие атомов лития с материалом ячеек, что препятствовало проведению длительных изотермических испарений. Для преодоления возникших проблем использовались результаты за ограниченное время испарения. В итоге, были определены энтальпии реакций с участием танталатов лития (реакции 4.42-4.44), и затем рассчитаны их энтальпии образования. Найденные в опытах парциальные давления лития, и рассчитанные в предположении конгруэнтной сублимации давления оксида Li_2O и кислорода O_2 позволили определить общее давление для всех гетерогенных областей системы $Li_2O - Ta_2O_5$ и построить $p - x$ -сечение полной $p - T - x$ фазовой диаграммы системы (рисунок 22, стр. 101). В заключение раздела автором отмечается востребованность полученных данных для решения практических задач

(синтез танталосиликатного стекла, напыление тонких плёнок танталатов лития). В этом аспекте хотелось бы отметить необходимость исследования обнаруженного автором явного взаимодействия паров лития с платиной. Этот эффект почему-то остался незамеченным в ранних исследованиях, хотя решение этой задачи также представляется важным в поиске инертного материала на основе соединений в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Ta}_2\text{O}_5$.

Большое число термодинамических исследований оксидов цинка и свинца, в том числе и методом ВТМС, обусловлено в первую очередь применением этих соединений в производстве разнообразных по свойствам стёкол (разделы 1.9 и 1.10). Области диаграммы $\text{ZnO} - \text{PbO}$, напротив, исследованы недостаточно подробно, причём определение состава пара проведено только в одной работе (раздел 1.11). Между тем, эти сведения важны, например, для прогнозирования возможных изменений состава шихты при варке стёкол. Помимо наблюдавшихся в паре ранее оксидов свинца, автором впервые были обнаружены смешанные оксиды общей формулы $\text{Pb}_n\text{Zn}_m\text{O}_{n+m}$ ($n = 1, 2, 3; m = 1, 2$). Причём рассчитанные давления молекул состава ($n = 1; m = 1$) и ($n = 1; m = 2$) соизмеримы с давлениями кислорода O_2 и оксида Pb_3O_3 (таблица 22, стр. 112). По процедуре «2-ой закон» найдены энтальпии реакций с участием оксидов свинца и смешанных оксидов. Рассчитанные из этих величин энтальпии образования оксидов свинца $(\text{PbO})_n(\text{г})$ и $\text{PbO}(\text{кр})$ хорошо согласуются с результатами большинства более ранних работ; а энтальпии образования пяти смешанных оксидов состава ($n = 1; m = 1$), ($n = 1; m = 2$), ($n = 2; m = 1$), ($n = 2; m = 2$) и ($n = 3; m = 1$) получены впервые. Хотелось бы особо выделить проведённый автором анализ причин отклонения результатов по составу пара с одной из прежних работ, выполненной также методом ВТМС с использованием иридиевых эффузионных ячеек. Сделанные оценки убеждают в правильности выводов о возможном частичном растворении в поверхностном слое натрия в ходе предыдущих опытов, что могло повлечь протекание побочных реакций восстановления оксида свинца.

Интерес к изучению смешанных оксидов в системе $\text{ZnO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ обусловлен имеющимися данными об их физических свойствах, что позволяет прогнозировать применение этих соединений в разработке новых материалов для элементной базы электроники. В разделах 1.12, 1.13 Литературного обзора представлены подробные сведения о термодинамических свойствах оксидов ниобия и о фазовой диаграмме $\text{ZnO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$. Выбрана величина энтальпии образования пентаоксида Nb_2O_5 . Что касается парообразования в системе $\text{ZnO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$, автором сделан акцент на двух направлениях: определение состава пара в областях с высоким содержанием ZnO , и определение термодинамических характеристик смешанных оксидов. Для решения этих задач синтезировано шесть образцов разного состава системы $\text{ZnO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$, и исследован состав

пара. Полученные результаты свидетельствуют об изменении состава конденсированной фазы за счёт её обеднения оксидом цинка по реакции разложения с образованием атомарного цинка и кислорода. Парциальные давления цинка и кислорода рассчитаны с использованием условия конгруэнтной сублимации оксида цинка $\{ZnO(тв) = Zn(г) + 0.5O_2(г)\}$, и позволили построить $p - x$ -сечения фазовой диаграммы при температурах 1353 и 1443 К. Рекомендованные величины энтальпий образования танталатов цинка получены из энтальпий гетерогенных реакций с участием смешанных оксидов, а также из энергий Гиббса образования кристаллических танталатов, рассчитанных последовательным определением активностей оксидов ZnO и Nb_2O_5 в гетерогенных областях фазовой диаграммы системы $ZnO - Nb_2O_5$.

Среди появившихся при чтении диссертации вопросов, можно выделить следующие для обсуждения в ходе защиты:

1. Каковы основания для выбора синтеза АЛОНа отжигом смеси $\{AlN + Al_2O_3\}$ в атмосфере азота при $p(N_2) = 1$ атм и $T = 2000$ °С?
2. Чем всё же можно объяснить устойчивость АЛОНа при низких температурах вопреки данным фазовых диаграмм? Является ли фаза АЛОНа метастабильной в этих условиях? Если является, и возможен термодинамически оправданный переход в нитрид и оксид алюминия, то каковы примерно его временные рамки? В таком случае полезные характеристики материалов на основе АЛОНа должны ухудшаться.
3. Наблюдавшийся спад тока ионов лития (рисунок 21, стр. 100) расценивался, как результат взаимодействия атомов лития с Pt(мет), хотя в ранних исследованиях признаки такого взаимодействия не отмечены (раздел 1.7). Может ли в этом случае сказываться предыстория ячейки, т.е. последствия прежних опытов, приведших к модификации состава внутренней поверхности?

Подводя итоги анализа диссертационной работы Сморгачева К.Г., можно констатировать, что автором проведены сложные экспериментальные исследования с использованием практически всего арсенала метода ВТМС, применение которого, ещё раз подчеркнём, в наибольшей степени отвечает решению поставленных диссертантом задач. Автор продемонстрировал хорошее владение наработанными прежде подходами при планировании, подготовке и проведении опытов, обработке полученных результатов, выборе рекомендованных термодинамических величин. Работу выгодно отличает заметная практическая часть, в которой проведён синтез керамики на основе АЛОНа с использованием полученных данных о составе пара системы $AlN - Al_2O_3$. Оптимизация

выбранного автором способа синтеза позволит получать керамику с заявленными свойствами. Отметим, что полученные результаты исследования фазовой диаграммы системы $MgO - Al_2O_3$ наверняка будут также полезны при разработке методов синтеза керамики на основе шпинели $MgAl_2O_4$.

Публикации и автореферат полностью соответствуют тексту диссертации.

Диссертационная работа Сморгчова Кирилла Георгиевича «Процессы парообразования и термодинамические характеристики оксидных систем на основе p- и d-переходных металлов» соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г N 842, в том числе п.п. 9-14, и п.п. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 29 марта 2024г, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия (химические науки).

Отзыв подготовил в.н.с. кафедры физической химии, д.х.н.

 (Чилингаров Норберт Суренович)

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания № 15 от «18» 12 2024г.

Заведующий кафедрой физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, д.х.н.


 (Горюнков А.А.)

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские Горы, 1, стр. 3, Химический факультет МГУ


Телефон:

Электронная почта:

Секретарь заседания, к.х.н.

 (Засурская Л.А.)

Зам. декана Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по научной работе,
д.х.н.

 М.Э. Зверева

Сведения о ведущей организации

по диссертации Сморчкова Кирилла Георгиевича

ФИО

Процессы паробразования и термодинамические характеристики оксидных систем на основе р- и d-переходных металлов

Название работы

по специальности- 1.4.4. – Физическая химия. (Химические науки)

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	МГУ имени М.В.Ломоносова или МГУ
Полное наименование факультета и кафедры	Химический факультет, кафедра физической химии
Почтовый индекс, адрес организации	119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
Веб-сайт	www.msu.ru
Телефон	(495) 939-10-00
Адрес электронной почты	info@rector.msu.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, составляющего отзвыв, за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. D. A. Kalinyuk, A. I. Druzhinina, L. A. Tiflova, O. V. Dorofeeva, Y. V. Golubev, D. Y. Ilyin, K. D. Semavin, and N. S. Chilingarov, Thermodynamics of 1-ethyl-3-methylimidazolium and 1-butyl-3-methylimidazolium chlorides, <i>J. of Chem. Thermod.</i> , 2023, v. 179, p. 107000. DOI: 10.1016/j.jct.2022.107000

2. K. D. Semavin, N. S. Chilingarov, O. V. Dorofeeva, E. V. Skokan, D. A. Kalinyuk, and V. Y. Markov, Evaporation and thermal decomposition of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, *J. of Molecular Liquids*, 2023, v. 380, p. 121733. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121733
3. D. A. Kalinyuk, A. I. Druzhinina, L. A. Tiflova, K. D. Semavin, Ya V. Golubev, and N. S. Chilingarov, "1-ethyl (butyl)-3-methylimidazolium methanesulfonates: Low-temperature heat capacity and standard thermodynamic functions of formation" // *Journal of Chemical Thermodynamics* 199 (2024) 107351. DOI: 10.1016/j.jct.2024.107351
4. K. D. Semavin, N. S. Chilingarov, O. V. Dorofeeva, E. V. Skokan, and V. Yu Markov, "Thermal instability of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid" // *Journal of Molecular Liquids* 411 (2024) 125681. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.125681
5. K. D. Semavin, N. S. Chilingarov, O. V. Dorofeeva, E. V. Skokan, V. Yu. Markov, A. I. Druzhinina, L. A. Tiflova, D. A. Kalinyuk, "Thermodynamics

and kinetics of evaporation and thermal decomposition of 1-ethyl- and 1-butyl-3-methylimidazolium methanesulfonate ionic liquids: Experimental and computational study" // Journal of Molecular Liquids 415 part B (2024) 126339. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.126339>

Зав.кафедрой физической химии

А.А. Горюнков



химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, д.х.н.

Зам. декана химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

М.Э.Зверева



по научной работе, д.х.н.

Проректор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» А.А.Федянин



д.ф.-м.н.

