

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук доктор технических наук, член-корреспондент РАН А.А. Вошкин



«20» июня 2024 г.

Заключение расширенного заседания лаборатории физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений

Федерального государственного бюджетного учреждения науки института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «Синтез и термодинамические характеристики некоторых функциональных материалов на основе оксидов р- и d-переходных металлов» выполнена в Лаборатории физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2014-2024 гг. соискатель Сморгачев Кирилл Георгиевич, 13.04.1992 (дата рождения) обучался в Национальном исследовательском технологическом университете Московском институте стали и сплавов, в аспирантуре ИОНХ РАН и работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в должности старший лаборант-исследователь с высшим профессиональным образованием с 2016 года и в должности младшего научного сотрудника с 2020 года.

Научный руководитель – д.х.н. профессор Алиханян Андрей Сосович, г.н.с., зав. лаб., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Цель настоящей работы заключалась в 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.

Для достижения поставленных целей были поставлены и решены следующие задачи:

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 ($p > 1\text{Па}$), напуска инертного газа, азота при температуре $T \sim 2000\text{ К}$.
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 $\text{Li}_2\text{O--Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO--Nb}_2\text{O}_5$, ZnO--PbO . Фазовый состав образцов подтверждали методами рентгенофазового и рентгенофлуорисцентного анализа.
6. Изучены процессы парообразования различных составов систем $\text{Li}_2\text{O--Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO--Nb}_2\text{O}_5$, ZnO--PbO , построены p - x сечения полных p - T - x фазовых диаграмм этих систем.

Степень разработанности темы исследования

На момент начала работы были известны энтальпии образования танталата лития состава 1:1 (LiTaO_3) и магниевой шпинели (MgAl_2O_4).

Методология и методы исследования

При выполнении работы были использованы: метод высокотемпературной масс-спектрометрии (эффузионный метод Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы), рентгенофазовый и рентгено-флуоресцентный анализы.

Научная новизна заключается в определении состава насыщенного пара в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ и стандартных энтальпии образования нестехиометрических шпинелей $9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3.3\text{AlN}$ и $\text{MgAl}_2\text{O}_4\cdot 0.793\text{Al}_2\text{O}_3$, абсолютных величин парциальных давлений насыщенного пара над фазами шпинелей и установлении термических условий синтеза стехиометрических фаз с удовлетворительными оптическими характеристиками. Сконструирована, собрана и использована оригинальная установка для синтеза γ -фазы оксонитрида алюминия в условиях низкого вакуума ($p > 1\text{Па}$), напуска инертного газа, азота при температуре $T \sim 2000\text{К}$. Сформулированы основные методические требования для прямого синтеза АЛОНа с удовлетворительными оптическими и механическими характеристиками. Определен состав газовой фазы в системах $\text{Li}_2\text{O--Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO--Nb}_2\text{O}_5$ и абсолютные величины парциальных давлений. Построено p - x сечения полных p - T - x фазовых диаграмм этих систем. По 2- и 3-му законам термодинамики рассчитаны стандартные энтальпии ряда гетерофазных реакций и стандартные энтальпии образования танталатов лития Li_7TaO_6 , Li_3TaO_4 , LiTaO_3 , LiTa_3O_8 и ниобатов цинка $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, ZnNb_2O_6 , $\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$. Определен состав насыщенного пара в системе PbO--ZnO , рассчитаны энтальпии сублимации основных компонентов газовой фазы и стандартные энтальпии образования твердого оксида свинца и молекул PbO , $(\text{PbO})_2$, $(\text{PbO})_3$, $(\text{PbO})_4$. Показано, что в равновесном паре присутствуют молекулы смешанных оксидов общей формулы $\text{Pb}_n\text{Zn}_m\text{O}_{n+m}$. По 2-му закону термодинамики рассчитаны их стандартные энтальпии образования.

Теоретическая и практическая значимость.

Установленные в настоящей работе термодинамические и кинетические характеристики процессов синтеза и парообразования шпинелей необходимы для разработки методов получения этих соединений с удовлетворительными оптическими и механическими (ударостойкими) свойствами.

Полученные в работе термодинамические характеристики танталатов лития, ниобатов цинка и построенные p - x сечения фазовых диаграмм $\text{Li}_2\text{O--Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO--Nb}_2\text{O}_5$ необходимы при создании высокоэффективных оптоэлектронных функциональных материалов, диэлектрической керамики с высокими физическими и сенсорными характеристиками. Эксплуатация функциональных материалов на основе танталатов лития и ниобатов цинка с сохранением исходных характеристик невозможна без знаний основных термодинамических характеристик систем $\text{Li}_2\text{O--Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO--Nb}_2\text{O}_5$.

Одними из основных компонентов многих стекол с различными свойствами являются оксиды цинка и свинца. В течение длительной высокотемпературной варки стекла состав шихты может меняться за счет разной летучести компонентов и за счет образования сложных оксидов в

газовой фазе, что неизбежно должно приводить к изменению свойств получаемого стекла. В связи с этим весьма важны с практической точки зрения высокотемпературные исследования состава насыщенного пара над системой PbO-ZnO.

Специальность, которой соответствует диссертация.
Диссертационная работа Сморчкова Кирилла Георгиевича соответствует паспорту научной специальности 1.4.4.- Физическая химия (отрасль науки – химические), в пунктах:

П.2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем. Основные результаты изложены в 7 статьях, в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий ВАК РФ.

Апробация результатов

Результаты были представлены в ходе работы ряда профильных научных мероприятий:

- V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, 14-17.04.2015, Москва – 2015. С.189-190

- Конференция 70-ых Дней науки студентов НИТУ «МИСиС», 2015, Москва-2015, С.173

- VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, 11-14.04.2017, Москва-2017. С.191-192

- XXI Международная конференция по химической термодинамике в России (RCST-2017), 26-30.06.2017, Новосибирск, Академгородок – 2017. С.276

- VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН 10-13.04.2018, Москва – 2018

- VII Всероссийская конференция по структуре и энергетике молекул», 19-23.11.2018, Иваново – 2018. С.23

- Всероссийская научная конференция с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум», 9-15.07.2018, Улан-Удэ – 2018. С.49–50

- VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 28.05-01.06.2018, Тверь - 2018. С.106

- XI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва – 2021, с. 98-99
- III Международная школа – конференция молодых ученых «Synthesis, structure and properties of high-entropy materials. III International Conference and School of Young Scientists», Екатеринбург – 2021
- Всероссийская научная конференция с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум», Улан-Удэ – 2022
- XIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва – 2023, с. 318
- XV Симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск – 2023, с. 120
- XIV Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», Тверь – 2024.

Диссертационная работа Сморгцова Кирилла Георгиевича «Синтез и термодинамические характеристики некоторых функциональных материалов на основе оксидов р- и d- переходных металлов» полностью соответствует требованиям 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 (ИОНХ РАН) от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

В работе представлены результаты исследований, выполненные автором в лаборатории физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений в период 2014–2022 гг. за время учебы в МИСиС, в аспирантуре и работы в ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова. Автором совместно с научным руководителем были собраны, проанализированы, систематизированы литературные данные по исследуемой научной тематике. Вся экспериментальная работа выполнена непосредственно автором. Анализ, интерпретация полученных результатов, подготовка и написание научных публикаций, формулировка основных выводов выполнялись совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Степень достоверности результатов проведенных соискателем исследований, их апробация.

Достоверность результатов проведенных исследований и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлена широким набором экспериментальных данных, полученных путем применения комплекса высокоточных физико-химических методов исследования, взаимоподтверждающих и удостоверяющих полученные сведения, а также совпадением термодинамических данных рассчитанных по 2-му и 3-му законам термодинамики.

По материалам научно-квалификационной работы (диссертации) опубликованы 7 статей в отечественных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК. Результаты работы были представлены и обсуждались в тезисах 14 докладов на профильных научных конференциях всероссийского и международного уровня

Ценность научных работ соискателя состоит в определении термодинамических характеристик двухкомпонентных систем Al_2O_3-AlN , Al_2O_3-MgO , $Li_2O-Ta_2O_5$, $ZnO-Nb_2O_5$, $ZnO-PbO$, которые, за исключением соединений $LiTaO_3$ и $MgAl_2O_4$, были получены впервые. Найденные в данной работе условия синтеза прозрачных керамических материалов на основе оксонитрида алюминия и магниевой шпинели могут быть полезны при синтезе объемных изделий с высокими оптическими и механическими характеристиками.

По докладу Сморгчова Кирилла Георгиевича были заданы следующие вопросы:

д.х.н. Маренкин С.Ф.:

- Кто синтезировал оксонитрид алюминия?
- Какие потоки истекают из эффузионной камеры Кнудсена?
- Какой коэффициент испарения?
- Какой состав АЛОНа вы исследовали?
- Какие условия спекания?
- Какая структура АЛОНа?
- Какое давление превалирующее, оксид?
- Кто синтезировал магниевую шпинель?
- Какая чистота реактивов?
- Как происходило подтверждение состава?
- Что за линии на р-х сечении фазовой диаграммы?
- Кварцевый реактор какая температура синтеза?

к.х.н. Рюмин М.А.:

- Магниевою шпинель получали сами?
- Почему оценка, а не расчет энтальпии образования гептатанталата лития?

д.х.н. Фомичев С.В.:

- Актуальность работы?
- Почему раньше не были определены термодинамические характеристики этих систем?

д.х.н. Козюхин С.А.:

- Цели, указанные, это не цели, а задачи.
- Верификация метода
- Поменять название
- Что было известно о термодинамических характеристиках исследованных систем?

- Какие проблемы возникали при исследовании систем?
- Как их решить?

д.х.н. Гавричев К.С.:

- Нумерация слайдов крупнее
- Дать данные РФА
- Зачем нужны эти материалы?
- Цель работы?
- Разработка термодинамических параметров для получения материалов.

- Область применения в введении.
- Сложность работы – попасть в область гомогенности, технологические сложности.

- Удовлетворительное совпадение в танталатах лития.
- Мотивация исследования? Что еще известно?
- В названии материалы заменить
- Керамика и термодинамика вместе звучит не очень это специфика.

Керамика бывает разная

- Чистые вещества

По результатам рассмотрения диссертации постановили:

1. Утвердить положительное заключение расширенного заседания лаборатории физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений по диссертации

Сморчкова Кирилла Георгиевича «Синтез и термодинамические характеристики некоторых функциональных материалов на основе оксидов р- и d- переходных металлов» на соискание ученой степени кандидата/доктора химических наук по специальности 1.4.4- Физическая химия.

2. Рекомендовать диссертацию Сморгчова Кирилла Георгиевича «Синтез и термодинамические характеристики некоторых функциональных материалов на основе оксидов р- и d- переходных металлов» к защите по специальности 1.4.4- Физическая химия (химические науки) на диссертационном совете 01.4.001.93 на базе ИОНХ РАН.
3. Рекомендовать диссертацию Сморгчова Кирилла Георгиевича «Синтез и термодинамические характеристики некоторых функциональных материалов на основе оксидов р- и d- переходных металлов» к рассмотрению профильной секцией Учёного совета ИОНХ РАН.

Всего присутствовало 15 человек, из них 6 докторов химических наук и 7 кандидатов химических наук.

Результаты голосования: «за» - 15 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел.

Решение принято единогласно.

Протокол заседания лаборатории расширенного заседания лаборатории физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений № 115 от 19.06.2024 г.

Заведующий Лабораторией физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений

д.х.н., проф.



Алиханян А.С.

Секретарь лабораторного коллоквиума Лаборатории физических методов
исследования строения и термодинамики неорганических соединений

к.х.н., с.н.с



Малкерова И.П.