

«УТВЕРЖДАЮ»

директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
чл.-корр. РАН, д.х.н., В.К. Иванов



(подпись)

« 16 » октября 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

секции «Физическая химия»

Учёного совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук (ИОНХ РАН)

Диссертация «Процессы парообразования и термодинамические характеристики оксидных систем на основе 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 Сморгков Кирилл Георгиевич обучался 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 старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием с 2016 года и в должности младшего научного сотрудника с 2020 года.

Научный руководитель – д.х.н., проф. Алиханян Андрей Сосович, главный научный сотрудник, зав. лабораторией, 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.

Оценка выполненной соискателем работы.

Диссертационная работа Сморгкова Кирилла Георгиевича носит фундаментальный характер и посвящена исследованию термодинамических характеристик двухкомпонентных систем Al_2O_3-AlN , Al_2O_3-MgO , $Li_2O-Ta_2O_5$, $ZnO-Nb_2O_5$, $ZnO-PbO$. Кристаллические, нанокристаллические и материалы в виде тонких пленок на основе оксидов р- и d- переходных металлов весьма перспективны при разработке и создании различных физических, физико-химических устройств благодаря наличию у них уникальных функциональных свойств.

В двухкомпонентных системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ большой научный и практический интерес представляют соединения $9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{AlN}$ ($\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$), MgAl_2O_4 с широкой областью гомогенности. Эти соединения, имеющие кубическую кристаллическую решетку, могут использоваться для получения поликристаллического оптически изотропного прозрачного для видимого и частично для ИК-излучения материала, который в сочетании с термической стабильностью и ударной прочностью может эффективно использоваться, например, при защите личного состава различных силовых структур и для обтекателей ракет, летящих на небольшой высоте. Несмотря на широкий набор функциональных свойств эти керамические материалы сегодня не находят широкого применения в промышленности и технике. Одна из причин связана с отсутствием надежных термодинамических характеристик шпинелей $9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{AlN}$ ($\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$), MgAl_2O_4 , которые крайне необходимы при разработке их дешевого синтеза.

В настоящее время танталаты лития рассматриваются как одни из самых интересных и перспективных полифункциональных материалов в электронике. Эти смешанные оксиды являются сегнетоэлектриками и обладают уникальной комбинацией электрооптических, акустических, пьезоэлектрических, пироэлектрических и нелинейных оптических показателей, что делает их подходящими материалами для применения в акусто- и оптоэлектронике, оптике и лазерной технике, системах связи и автоматике и т.д. Часто синтез танталатов лития в виде объемных монокристаллов или тонких пленок содержит высокотемпературную стадию, когда процессами сублимации уже нельзя пренебрегать, поэтому весьма актуальны исследования процессов парообразования в системе $\text{Li}_2\text{O--Ta}_2\text{O}_5$. Для создания литий-ионных аккумуляторов с определенными электрическими и емкостными характеристиками на основе танталатов лития необходимы знания термодинамических характеристик всех смешанных оксидов, образующихся в этой системе.

В последнее время отмечается повышенное внимание к системе $\text{ZnO--Nb}_2\text{O}_5$, обусловленное существованием в ней смешанных оксидов ZnNb_2O_6 и $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$. Керамика на основе этих соединений является перспективным материалом в СВЧ-электронике. Соединения $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ в комбинации с $\text{Zn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ могут быть использованы как низковольтные катодолюминесцентные люминофоры в дисплеях с автоэлектронной эмиссией или вакуумно-люминесцентных индикаторах. Различные составы систем $\text{ZnO--Nb}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO--Ta}_2\text{O}_5$ используются в органическом гетерогенном синтезе и фотокатализе при разложении токсичных органических веществ в окружающей среде. Физические и физико-химические свойства этих оксидных материалов сильно зависят от методов и условий их получения, которые, как правило, связаны с высокими температурами. Поэтому для контролируемого синтеза полифункциональных материалов с заданным катионным и анионным составом исключительно важным является знание их термодинамических характеристик и исследование термодинамики процессов парообразования.

Оксиды свинца и цинка – одни из возможных компонентов многих стекол с различными свойствами и назначением, оптические, термические и механические характеристики которых существенно зависят от их состава. В течение длительной высокотемпературной варки стекла состав шихты может неконтролируемо меняться не только за счет разной летучести компонентов, но и за счет образования сложных оксидов в газовой фазе, что неизбежно должно привести к изменению свойств получаемого стекла. Кроме того, оксиды свинца и цинка применяются в качестве газовых сенсоров, сенсорные свойства которых сильно зависят от их состава. В связи с этим, весьма актуальны высокотемпературные исследования состава насыщенного пара над сложными оксидными системами и, в частности, над системой PbO--ZnO .

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Личный вклад диссертанта состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы. 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.

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

Новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

Установлен состав насыщенного пара в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$. Рассчитаны стандартные энтальпии образования нестехиометрических шпинелей $9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3.3\text{AlN}$ и $\text{MgAl}_2\text{O}_4\cdot 0.793\text{Al}_2\text{O}_3$. Определены абсолютные величины парциальных давлений насыщенного пара над фазами шпинелей и установлены термические условия 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.

Установлен состав газовой фазы в системах $\text{Li}_2\text{O--Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO--Nb}_2\text{O}_5$. Определены абсолютные величины парциальных давлений и построены 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 , $\text{Zn}_2\text{Nb}_3\text{O}_7$.

Установлен состав насыщенного пара в системе PbO--ZnO , определены 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.

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 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$.

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 $\text{PbO}-\text{ZnO}$.

Ценность научных работ соискателя состоит в определении термодинамических характеристик двухкомпонентных систем $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO}-\text{PbO}$. Установлении методических требований к методике получения соединений на основе оксонитрида алюминия и магниевой шпинели с хорошими оптическими и механическими (ударостойкими) свойствами. Построении p - x сечений полных p - T - x фазовых диаграмм систем $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Научная специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа Сморгчова Кирилла Георгиевича соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. «Физическая химия» (отрасль наук – 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 научные результаты диссертации представлены в 7 статьях в отечественных и зарубежных рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также 14 тезисах докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня:

Статьи

- Грибченкова Н.А., Береснев Э.Н., Сморгчов К.Г., Михайлов М.А., Щербаков А.В., Иванова Т.А., Алиханян А.С. // Синтез и термические свойства «Алона» / Журнал неорганической химии, Т. 60, № 9, 2015, 1247-1253. DOI: 10.7868/S0044457X15090081

- Грибченкова Н. А., Сморгчов К.Г., Колмаков А.Г., Алиханян А.С. // Парообразование в системе $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ / Неорганические материалы, Т 53, номер: 5, 2017, 518-523. DOI: 10.7868/S0002337X17050074

- Грибченкова Н.А., Сморгчов К.Г., Колмаков А.Г., Алиханян А.С. // Энтальпия образования нестехиометрической шпинели $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot 0.793\text{Al}_2\text{O}_3$ при 1900 К по данным высокотемпературной масс-спектрометрии / Неорганические материалы, том: 54, номер: 6, 2018, 605-610 DOI: 10.7868/S0002337X1806009X

- Сморгчов К.Г., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С. // Кинетические и методические проблемы прямого синтеза «АЛОНа» ($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlN}$) / Журнал неорганической химии, том: 65, номер: 5, 2020, с. 619-625. DOI: 10.31857/S0044457X20050220

- Сморгчов К.Г., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С. // Термодинамика парообразования в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$. Стандартные энтальпии образования танталатов лития. / Журнал неорганической химии, том: 65, номер: 11, 2020, с. 1527-1534 DOI: 10.31857/S0044457X20110185

- Грибченкова Н.А., Сморгчов К.Г., Смирнов А.С., Алиханян А.С.//Термодинамика соединений на основе оксидов свинца(II) и цинка(II) в газовой фазе/ Журнал неорганической химии, том: 66, номер: 3, 2021, с.371-376 DOI: 10.31857/S0044457X21030090
- Грибченкова Н.А., Смирнов А.С., Сморгчов К.Г., Белова Е.В., Алиханян А.С.//Термодинамические характеристики ниобатов цинка $Zn_3Nb_2O_8$, $ZnNb_3O_8$. р-х сечение фазовой диаграммы $ZnO-Nb_2O_5$ / Журнал неорганической химии, том: 66, номер: 12, 2021, с.1754-1761 DOI: 10.31857/S0044457X21120047
- Тезисы конференций
- 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.

Таким образом, диссертация Сморгчова Кирилла Георгиевича является научно-квалификационной работой, в которой решены важные задачи для физической химии – определены термодинамические характеристики двухкомпонентных систем Al_2O_3-AlN , Al_2O_3-MgO , $Li_2O-Ta_2O_5$, $ZnO-Nb_2O_5$, $ZnO-PbO$, установлены основные требования к методике получения соединений на основе оксонитрида алюминия и магниевой шпинели с хорошими оптическими и механическими (ударостойкими) свойствами, построены р-х сечения полных р-Т-х фазовых диаграмм систем Al_2O_3-MgO , $Li_2O-Ta_2O_5$, $ZnO-Nb_2O_5$.

Диссертационная работа Сморгцова Кирилла Георгиевича «Процессы парообразования и термодинамические характеристики оксидных систем на основе p- и d- переходных металлов» на соискание ученой степени кандидата химических наук полностью соответствует требованиям пп. 2.1-2.5 Положение 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/доктора наук.

По результатам заседания секции «Физическая химия» Учёного совета ИОНХ РАН постановили:

1. Утвердить положительное заключение секции «Физическая химия» по диссертации Сморгцова Кирилла Георгиевича «Процессы парообразования и термодинамические характеристики оксидных систем на основе p- и d- переходных металлов» на соискание ученой степени кандидата химических наук.
2. Рекомендовать диссертацию «Процессы парообразования и термодинамические характеристики оксидных систем на основе p- и d- переходных металлов» к защите по специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки) на диссертационном совете 01.4.004.93.
3. Назначить в качестве научного руководителя д.х.н., проф., гл.н.с., зав. лаб. Алиханяна Андрея Сосовича Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) с его письменного согласия.
4. Рекомендовать в качестве официальных оппонентов (давших на это свое письменное согласие):
 - д.х.н, проф., г.н.с., Маренкина Сергея Федоровича Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)
 - д.х.н, проф., г.н.с., Лопатина Сергея Игоревича Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт химии силикатов им И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС)
5. Рекомендовать в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» химический факультет, кафедра физической химии, лаборатория термохимии им. В.Ф. Лугинина, предоставившую на это письменное согласие.

Заключение принято на заседании секции «Физическая химия» учёного совета ИОНХ РАН 02 октября 2024 г. (протокол № 17). Присутствовало на заседании 18 человек, в

том числе: членов секции «Физическая химия»- 10, докторов химических наук – 7, кандидатов химических наук – 3.

Результаты голосования: «за» - 10 человек, «против» - 0 человек, «воздержалось» - 0 человек.

Председатель секции «Физическая химия»
Ученого совета ИОНХ РАН, академик РАН, д.х.н.



Ярославцев А.Б.

Учёный секретарь секции «Физическая химия»
Учёного совета ИОНХ РАН, с.н.с., к.х.н.



Лысова А.А.