ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию
Архипина Анатолия Сергеевича
на тему «Структурные и физико-химические свойства некристаллических фаз, образованных оксидами кальция, магния, алюминия и титана», представленную на соискание степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия

Диссертационная работа Архипина А.С. посвящена комплексному - экспериментальному и расчётно-теоретическому - изучению свойств некристаллических фаз на основе оксидов кальция и алюминия с добавками оксидов магния и титана.

Актуальность исследования

Актуальность темы диссертации и полученных результатов определяется как выбором объектов, так и методологией их изучения.

В качестве объектов исследования выбраны системы, способные к аморфизации, но не содержащие традиционных стеклообразующих компонентов – оксидов кремния, бора и фосфора. В качестве опорной (стартовой) фазы автор выбрал стекло состава $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (C12A7), на примере которого проследил, как изменяются структура и свойства стекол при замене оксида кальция на оксид магния, при добавлении TiO_2 к стеклу состава $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, при замещении алюминия на титан и при уменьшении соотношения CaO/Al_2O_3 при постоянном количестве TiO_2. Диапазон изученных составов максимально широко покрывает область аморфного состояния в исследованных системах, а изучение концентрационных разрезов с фиксированными параметрами составов позволяет более детально выявить имеющиеся закономерности «состав-структура-свойства».

Физико-химические свойства несиликатных стекол изучены к настоящему моменту неполно (особенно это относится к термодинамическим параметрам таких систем), поэтому разработанная автором методология, заключающаяся в комплексном подходе к определению структурных, термодинамических и динамических свойств образцов фиксированного состава с выявлением закономерностей изменения этих свойств при варьировании содержания отдельных компонентов, несомненно, актуальна и будет востребована в дальнейшем при изучении стеклообразующих систем.

Общая характеристика структуры и содержания работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, двух глав, посвященных описанию эксперимента и моделирования, обсуждения результатов, выводов, список литературы из 144 наименований и Приложения. Основное содержание диссертации изложено на 115 страницах, работа иллюстрирована 46 рисунками и 22 таблицами. В Приложении на 19 страницах представлены первичные экспериментальные данные в виде таблиц и рисунков, протоколы расчетов методом молекулярной динамики, значения оптимизированных параметров потенциала Борна-Майера-Хаггинса для оксида магния.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, приведены объекты исследования, сформулированы цель и задачи исследования, его научная новизна, практическая и теоретическая значимость результатов, полученных диссертантом.

Литературный обзор состоит из трех частей.

В начале обзора автор приводит общие сведения об аморфном (в т.ч., стеклообразном) состоянии вещества. Представляя информацию из открытых источников, Архипин А.С. следует принципу последовательного возрастания размерности описываемых объектов. Так, в начале главы он достаточно подробно рассматривает сведения о структурных и физико-химических свойствах фаз системы $CaO–Al_2O_3$, отдельно характеризуя кристаллические и аморфные фазы. Далее переходит к рассмотрению трехкомпонентных систем с добавками оксидов титана и магния - $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$. В завершении обзора литературы Архипин А.С. подводит итоги и формулирует основные направления собственных исследований с целью закрыть имеющиеся информационные пробелы. Так, автором диссертации делается вывод о достаточной степени проработанности проблемы структуры и реологии стекол в системе $CaO–Al_2O_3$ при ограниченности сведений о термодинамических свойствах бинарных стекол. Стекла с содержанием трех и более компонентов изучены недостаточно как с точки зрения структуры, так и физико-химических свойств, что, в частности, определяет новизну результатов, полученных в диссертационной работе.

Основная часть диссертации связана с экспериментом, описанию которого посвящена глава «Экспериментальная часть». В отдельных разделах этой главы описаны используемые реактивы, объяснен выбор составов исследуемых стекол, приведены методики их синтеза. Основным методом получения информации о структуре стекол автор выбрал XANES-спектроскопию (Al, Ca и Ti K-edge). Для получения информации о термодинамических свойствах использованы методы адиабатической вакуумной калориметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, калориметрии сброса и растворения. Известно, что такие свойства стекол, как плотность (мольный объем) и температура стеклования весьма чувствительны к методике их получения. Наличие подобной информации об объектах исследования заметно повышает значимость и остальных физико-химических свойств, так как позволяет использовать эти данные как некоторые дополнительные внутренние параметры, характеризующие метастабильное состояние изучаемых стекол. С точки зрения прогноза функциональных свойств стекол весьма интересны результаты измерений вязкости в окрестности температуры стеклования.

Так как большинство термодинамических свойств бинарных и допированных TiO_2/MgO кальций-алюминиевых стекол получено автором впервые, а сами объекты изучения не являются тривиальными, несомненную ценность представляет часть работы по отработке методик изучения таких свойств на модельном объекте ($(CaO)_{0.501}(Al_2O_3)_{0.098}(SiO_2)_{0.401}$).

Помимо разнопланового эксперимента, для изучении стекол автор также привлекает расчётные методы, что характеризует его как вполне сформировавшегося специалиста,

владеющего современными физико-химическими методами анализа сложных объектов. Описание расчетной части работы Архипин А.С. начинает с общей информации о методе классической молекулярной динамики, объясняет выбор из многообразия существующих конкретного межчастичного потенциала взаимодействия Борна-Майера-Хаггинса (ВМН), перечисляет основные этапы расчетов. Молекулярно-динамические расчеты в работе имеют сугубо вспомогательный характер; автор опирается на опубликованные параметры ВМН и только для оксида магния проводит их оптимизацию. Однако такой подход в совокупности с имеющиеся экспериментальными данными позволяет сделать вполне обоснованные заключения о пределах возможностей данной модели и показать, в каких случаях ее можно использовать для оценки интересующих практиков свойств без заметной потери качества прогноза.

В диссертационной работе Архипина А.С. нет классического термодинамического моделирования (возможно, предполагается провести его в дальнейшем?), тем не менее при обсуждении результатов явно просматривается принятый в настоящее время формат термодинамического описания многокомпонентных «от малого к большому».

Автор начинает с рассмотрения «опорной» фазы – стекла состава $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$. Так как для этого стекла имеются литературные данные о КЧ кальция и алюминия, а также значения плотности и температуры стеклования, то воспроизведение этих величин с помощью методов, использованных диссертантом, можно рассматривать как независимое доказательство достоверности приведенных в работе данных. Термодинамические свойства ($C_p(T)$, $S^o(T)$, $\Delta_f H_{ox,298\,K}$) стекла $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ получены впервые.

Для того, чтобы можно было выявить те или иные закономерности в изменении структуры и свойств стекол в зависимости от состава и типа оксида-допанта, Так, в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ Архипин А.С. целенаправленно выбирал составы изучаемых образцов: сначала к исходной матрице добавляли TiO_2 при фиксированном соотношении CaO/Al_2O_3 = 12/7. Затем изменяли соотношение оксидов кальция и алюминия при фиксированном содержании оксида титана и наконец рассматривали замещение атомов алюминия на титан. В принципе, этих данных достаточно, чтобы восстановить уравнение поверхности «физико-химическое свойство стекла – компонентный состав» при фиксированной температуре в области устойчивости аморфной фазы. В трехкомпонентной системе $CaO-MgO-Al_2O_3$ объем эксперимента немного скромнее; исследовано замещение атомов кальция на магний (до 4-х атомов) в стекле $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$. Но в данном случае и область стеклообразования уже, поэтому этих данных также вполне достаточно для выявления имеющихся трендов.

Интересными и полезными для практического использования являются результаты расчетной части работы, так как позволяют оценить, какие сведения можно получить, не проводя объемных и дорогостоящих измерений, а какие необходимо измерять, если требуется точность экспериментального уровня. Так, метод классической молекулярной динамики с потенциалом Борна–Майера–Хаггинса позволяет адекватно описать координационные числа Ca и Mg, в то время как измеренные и рассчитанные значения КЧ (Al) и

КЧ (Ti) отличаются друг от друга. Можно считать вполне удовлетворительным описание теплоемкости трехкомпонентных стекол с помощью метода классической молекулярной динамики, чего нельзя сказать о плотности и энтальпиях образования, для которых можно говорить только о воспроизведении общих закономерностей при изменении состава стекла.

При выполнении расчетной части работы диссертант сосредоточил основное внимание на молекулярно-динамическом моделировании, но есть еще один момент, который, на взгляд оппонента, можно было бы отразить более подробно – это валидация предложенного ранее в литературе метода оценки термодинамических свойств стекол. Полученные Архипиным А.С. данные могут и должны быть использованы для расширения существующей инкрементной схемы.

Теоретическая и практическая значимость диссертации

По результатам проведенных исследований диссертантом обнаружен ряд закономерностей, позволяющих говорить о том, что в рамках проведенного исследования для изученных объектов действительно удалось установить корреляции «состав – структура – свойство», представляющие непосредственный практический интерес и полезные для разработки теоретических подходов к описанию стеклообразного состояния вещества. Так, показано, что увеличение содержания оксида титана в кальций-алюминиевых стеклах приводит к повышению плотности, снижению температуры стеклования и вязкости стекла; при этом введение TiO_2 никак не отражается на значениях теплоемкости в пределах точности измерений, хотя для энтальпии смешения при 298 К и наблюдаются слабые отрицательные отклонения от идеального поведения. В то же время уменьшение соотношения CaO/Al_2O_3 при фиксированном содержании TiO_2 приводит к росту температуры стеклования, вязкости и теплоемкости кальций-алюминиевых стекол. При замене оксида кальция на оксид магния в стекле $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ снижается плотность и температура стеклования, но практически не изменяется теплоемкость выше 370 К.

Новизна исследования определяется как получением массива новых (ранее не известных) структурных и физико-химических свойств кальций-алюминиевых стекол, так и разработкой методологии изучения подобных объектов с использованием современных расчетных и экспериментальных методов. Комплексный подход, предложенный и реализованный автором работы, позволил выявить ряд корреляций между составом, структурой и свойствами стекол, что может быть использовано в дальнейшем для прогноза свойств стекол разного состава.

Достоверность экспериментальных результатов, полученных с применением современных инструментальных методов на сертифицированном оборудовании, не вызывает сомнений. В своей работе диссертант использовал адиабатическую и дифференциальную сканирующую калориметрию, калориметрию сброса и растворения, рентгенофазовый анализ, XANES-спектроскопию, рентгенофлуоресцентный анализ и масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой, высокотемпературную вискозиметрию. Воспроизведение измеряемых параметров образцов с помощью двух независимых методов повышает до-

стоверность рекомендуемых автором значений физико-химических свойств. Все измеренные величины охарактеризованы погрешностями, рекомендуемые функциональные зависимости включают только статистически значимые параметры. Тот факт, что эксперимент и теоретические расчеты демонстрируют одни и те же закономерности, свидетельствует о достаточно высоком уровне полученных результатов.

Рекомендации и выводы диссертационной работы имеют научную и практическую значимость, **положения**, выносимые на защиту, **вполне обоснованы**.

Основные замечания и вопросы по содержанию диссертационной работы:

1. Насколько корректно моделирование локального окружения титана в стекле в рамках выбранного потенциала ВМН, если мы наблюдаем несовпадение с экспериментом?
2. Корректно ли усреднять все значения энтальпии растворения образца стекла C12A7?
3. Значения энтальпий образования из оксидов стекла C12A7 полученные двумя независимыми методами не перекрываются, как утверждает автор.
4. Каким образом рассчитывалась изобарная теплоемкость стекла C12A7+7T ниже 80K с помощью линейной комбинации зависимостей изобарных теплоемкостей для C12A7 и C12A7+5T?
5. Какие закономерности ожидалось получить при изучении температурных зависимостей изобарных теплоемкостей стекол C12A7, C12A7+5T и C12A7+7T при введении незначительных количеств (всего несколько процентов) оксида титана?

В работе есть небольшое количество опечаток, которые, в целом, не очень затрудняют восприятие текста диссертации.

Указанные замечания не снижают ценности результатов диссертационного исследования. Их достоверность сомнений не вызывает, выводы и рекомендации работы достаточно обоснованы. Реферат и публикации полностью отражают содержание диссертационной работы.

Работа прошла достаточную апробацию, ее результаты представлены на профильных Российских и международных конференциях в виде устных докладов и опубликованы в четырех статьях в отечественных и международных журналах из «Белого списка» и Scopus.

Диссертация Архипина Анатолия Сергеевича «Структурные и физико-химические свойства некристаллических фаз, образованных оксидами кальция, магния, алюминия и титана» по научной новизне, объему и качеству проведенных исследований, теоретической и практической значимости 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 степенней 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 диссертационной работы Архипин Анатолий Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:
профессор, заведующий кафедрой аналитической и медицинской химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»,
доктор химических наук
специальность 02.00.01 «Неорганическая химия»
Князев Александр Владимирович
01.09.2025
Подпись А.В. Князева удостоверяю:
Начальника управления кадров Т.А. Лапоног

Почтовый адрес организации: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
Контактный телефон: +7-903-607-29-22
Адрес электронной почты: knyazevav@chem.unn.ru

Сведения об официальном оппоненте
по диссертационной работе Архипина Анатолия Сергеевича
«Структурные и физико-химические свойства некристаллических фаз, образованных оксидами кальция, магния, алюминия и титана»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. – Физическая химия (Химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Князев Александр Владимирович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.01 «Неорганическая химия»
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук. Химические науки
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского"
Занимаемая должность	Заведующий кафедрой аналитической и медицинской химии
Почтовый индекс, адрес	603022, г.Нижний Новгород, пр.Гагарина, 23, корпус 5
Телефон	+7 903 607 29 22
Адрес электронной почты	knyazevav@chem.unn.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Knyazev A.V., Smirnova N.N., Stepanova O.V., Knyazeva S.S., Sologubov S.S., Sarmini Yu.A., Chuprova S.V. Heat capacity and thermodynamic properties of mometasone furoate // Russian Journal of Physical Chemistry A. № 7. V. 99. 2025. P. 1474-1480. 2. Князев А.В., Смирнова Н.Н., Степанова Ольга Владимировна, Князева С.С., Шипилова А.С., Чупрова С.В. Термодинамические функции гормона бетаметазона валерата // Журнал физической химии. № 9. Т. 98. 2024. С. 1985-1900. 3. Корытцева А.К., Князев А.В., Баженова И.А., Хван А.В. Структурные и термохимические исследования твердых растворов $K_{2-x}Na_xFe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$) // Сборник тезисов XIII Всероссийской конференции с международным участием "Химия твёрдого тела и функциональные материалы - 2024". 16-20 сентября 2024 года. СПб.: Типография «НОВБЫТХИМ», 2024. –546 с. 2024. С. 202. 4. Shvareva A.G., Kayakshin V.M., Smirnova N.N., Markin A.V., Fukina D.G., Knyazev A.V. Thermodynamic and High-Temperature Properties of $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$ // Russian Journal of

	Physical Chemistry A. № 97. V. 8. 2023. P. 1623–1632. 5. Bulanov E.N., Golitsyna O.N., Stasenko K.S., Skoblikow N.E., Knyazev A.V. Crystal-Chemical and Thermodynamic Aspects of Isomorphic Substitutions in Bioceramic Materials (Chapter 2 in "Bioceramics: Advances in Applications and Research"). Нью-Йорк: "Bioceramics: Advances in Applications and Research" edited by Micheal B. Heidelberg, Nova Science Publishers, Inc. NY. 44 p. ISBN 979-8-88697-129-3. 2022. 6. Lyakaev D.V., Markin A.V., Goryunova P.E., Smirnova N.N., Knyazev A.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Thermochemical Properties of Triphenylantimony Dipropionate $Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2$ // Russian Journal of Physical Chemistry A. № 2. V. 96. 2022. P. 155-158. 7. Bulanov E.N., Stasenko K.S., Aleinik D.Ya., Egorikhina M.N., Charykova I.N., Knyazev A.V. Making bioceramics from CaBiPO-apatite // Bulletin of Materials Science. № 44. V. 44. 2021. P. 1-5. 8. Горюнова П.Е., Абарбанель Н.В., Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Князев А.В., Голодков О.Н., Анохин Д.В. Термохимические свойства полиэтиленоксима // Журнал физической химии. № 10. Т. 95. 2021. С. 1454-1457.

Официальный оппонент:
Заведующий кафедрой аналитической и медицинской химии
доктор химических наук, профессор

Князев Александр Владимирович

01.09.2025

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
НАЧАЛЬНИК УПРАВЛЕНИЯ КАДРОВ
ННГУ им. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО
Т.А. ЛАПОНОГ

Управление кадров № 6