

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию ШМАКОВА Александра  
Николаевича

### **КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ,**

представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических  
наук по специальности 02.00.04 □ «физическая химия»

#### Общая характеристика работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 207 страницах, содержит 11 таблиц, 84 рисунка; список литературы включает 257 наименований. Диссертация хорошо оформлена, хотя и не лишена отдельных опечаток и не совсем удачных выражений. Автореферат диссертации достаточно полно отражает ее содержание, основные идеи и выводы. Он также оформлен аккуратно и тщательно.

Во введении дано обоснование актуальности выполненной работы, сформулированы цели и задачи исследований, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор экспериментальных установок для рентгенодифракционных исследований с использованием СИ, работающих в настоящее время в различных центрах СИ, описание уникальных методик, основанных на особенностях спектрально-углового распределения СИ, и некоторые примеры наиболее показательных работ, демонстрирующих успешное применение специфических свойств СИ в дифракционных экспериментах.

Вторая глава посвящена рентгенодифракционному комплексу в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ), характеристикам источника СИ, параметрам аппаратуры и экспериментальным методикам, реализованным на станциях комплекса. Материал изложен очень подробно и не оставляет сомнений в достоверности полученных с использованием данного комплекса результатов. Впечатляет также огромный объем проделанной соискателем работы.

В третьей – пятой главах представлены результаты физико-химических исследований, выполненных с использованием разработанного и выполненного комплекса. В третьей главе собраны результаты исследований, для которых были важны особенности спектрально-углового распределения синхротронного излучения, в четвертой – результаты исследований в режиме *in situ* с разрешением по времени, в пятой – результаты комплексных дифракционных исследований. В каждой из этих глав сначала обсуждается постановка конкретной задачи, затем подробно излагаются детали эксперимента, подготовки и характеристики исходных образцов, собственно результаты, методики их обработки и анализа. По каждой из глав дается заключение. Диссертация завершается общим Заключением, изложением Основных результатов и выводов, Списком литературы.

#### Актуальность выбранной темы

Рентгеновская дифракция является одним из наиболее востребованных средств диагностики материалов. Несмотря на то, что само явление рентгеновской дифракции было открыто чуть более ста лет назад, в 1912 году, и используется для изучения структур с того же времени, основанные на рентгеновской дифракции методы изучения веществ и материалов постоянно развиваются. Особое место среди этих исследований занимают исследования с применением источников синхротронного излучения, без которых сегодня уже невозможно представить себе современные физические и химические исследования. В этом отношении работа соискателя, направленная на создание

комплекса аппаратуры и методик для рентгенодифракционных исследований поликристаллических материалов с использованием синхротронного излучения и применение его для решения актуальных задач физической химии, является важной и своевременной. Существенно, что соискатель стоял у истоков развития данных методик в России на первом в нашей стране источнике синхротронного излучения в Институте ядерной физики им. Будкера СО РАН (СЦСТИ). Под руководством и при непосредственном участии соискателя был разработан и реализован первый в России рентгенодифракционный измерительный комплекс на основе источника синхротронного излучения, состоящий из двух экспериментальных станций на каналах вывода СИ № 2 и № 6 накопителя электронов ВЭПП-3 в СЦСТИ. Создано уникальное экспериментальное оборудование для получения рентгеновских дифракционных картин функциональных материалов с высоким угловым разрешением, с применением резонансных эффектов, для проведения исследований структурных изменений в материалах при высоких температурах в условиях реакционной среды с разрешением по времени. В этом состоит научная новизна работы. Важно отметить, что и сегодня, после появления в России второго центра для проведения исследований с использованием синхротронного излучения, станция, созданная при непосредственном участии соискателя и под его руководством, остается остро востребованной. Таким образом, актуальность работы и ее соответствие современному уровню не вызывают сомнений.

Основные научные достижения изложены в перечне Защищаемых положений и в Выводах диссертации. Так, экспериментально определен характер упорядочения катионных вакансий в шпинелеподобном оксиде железа  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; с привлечением данных текстурных методов исследования установлена зависимость структурных и текстурных характеристик мезоструктурированных силикатных и элемент-силикатных материалов от условий синтеза в умеренно кислых средах; установлена структура

октааммиаката хлорида бария, стабильного в атмосфере аммиака при давлениях свыше 5 бар; в перовскитоподобных кобальтитах стронция  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) обнаружен изоструктурный фазовый переход, приводящий к образованию кислород-дефицитной фазы, ответственной за обмен кислородом с окружающей средой; в процессе роста углеродных (УНВ) и азот-содержащих углеродных нановолокон (N-УНВ) на Ni-Cu катализаторе обнаружено слабое периодическое изменение параметра решетки Ni-обогащенной компоненты катализатора, связанное с изменением концентрации растворенных в ней углерода и азота. Все эти результаты являются новыми, оригинальными, практически важными, востребованными как исследователями, так и производителями.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методов исследования, наличием публикаций в рецензируемых журналах и прошедшей апробации результатов на конференциях с участием специалистов. Результаты работы прошли хорошую апробацию. Автор диссертации хорошо известен в России как один из главных экспертов в данной области. Его работы известны также за рубежом. Результаты, вошедшие в диссертацию, ранее были представлены в виде устных и стендовых докладов на российских и международных научных конференциях, в том числе на Международных конференциях по использованию синхротронного излучения СИ-98, СИ-2000, СИ-2002, СИ-2004, СИ-2008, СИ-2010, СИ-2012 (Новосибирск), Национальных конференциях по использованию рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов РСНЭ-2005, РСНЭ-2009, РСНЭ-2011 (Москва), Международном семинаре Application of Synchrotron Radiation in Crystallography (Beijing, China, 1993 г.), Национальной кристаллохимической конференции (Казань, 2009 г.), Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий Форум» (Улан-Удэ, 2012 г.), II Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и

структуры функциональных материалов» МИССФМ-2013 (Новосибирск, 2013 г.). Вошедшие в диссертацию результаты опубликованы в 21 статье в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, в обзоре в Журнале структурной химии и одной главе в монографии «Рентгенография катализаторов в контролируемых условиях температуры и среды» под редакцией известного эксперта в области рентгенографии материалов д.х.н. Л.М. Плясовой. В этом отношении все формальные требования, предъявляемые ВАК к докторским диссертациям, выполнены.

Практическое значение работы трудно переоценить. Конкретные физико-химические результаты выполненных с применением рентгенодифракционного ИМК работ могут быть полезны при создании эффективных магнитных материалов и интерпретации их свойств; при конструировании устройств сепарации кислорода из атмосферы, окислительных реакторов и топливных элементов с кислород-проводящими мембранами; при разработке каталитических систем на основе мезоструктурированных силикатных и элемент-силикатных материалов; для оптимизации эффективности катализаторов синтеза углеродных нановолокон и нанотрубок. Как особо интересный результат хотелось бы выделить исследование упорядочения вакансий в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Самое важное достижение работы – наличие в России комплекса, при помощи которого возможно проводить сложные, соответствующие современному уровню развития науки, дифракционные исследования материалов с использованием источника синхротронного излучения. Полученные в ходе работы результаты могут быть включены в образовательные курсы по использованию физических методов исследования твердого тела, по физической химии, материаловедению, катализу и смежным дисциплинам.

Личный вклад автора. Автором при участии сотрудников институтов Сибирского отделения РАН созданы экспериментальные станции на каналах

№2 и №6 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3 в СЦСТИ, причем он сам играл в этих работах лидирующую роль. Все результаты рентгенодифракционных экспериментов, описанные в диссертации, получены либо самим автором, либо под его руководством. Комплексные физико-химические исследования конкретных систем, включающие недифракционные методы, выполнены совместно с коллегами – соавторами научных публикаций. В тексте диссертации везде даны соответствующие ссылки. На странице 184 подробно раскрыто содержание исследований, выполненных каждым из соавторов.

Несмотря на то, что диссертация в целом оставляет благоприятное впечатление, у оппонента возникло несколько замечаний. Главное замечание касается неоднократно повторенного утверждения автора, что «реализация ряда методик с использованием лабораторных дифрактометров чрезвычайно затруднительно, а в некоторых случаях принципиально невозможна». В качестве примеров автор называет, в том числе, дифракцию с высоким угловым разрешением, малоугловую дифракцию, получение функций радиального распределения электронной плотности. С этим утверждением оппонент не может согласиться. Действительно, на момент начала работ соискателя, лабораторные дифрактометры середины прошлого века, которыми и до сих пор оснащены многие лаборатории в России, не позволяли проводить перечисленные выше исследования или давали результаты, существенно уступающие тем, которые могут быть получены с использованием старого и далеко не самого мощного источника синхротронного излучения, имеющегося в Новосибирске. Однако техника дифракционных исследований в последнее десятилетие претерпела бурное развитие не только в плане совершенствования источников синхротронного излучения и станций на их основе, но и в отношении лабораторных инструментов (источников излучения, детекторов и т.д.). Сегодня серийно выпускаются и повсеместно используются за рубежом лабораторные дифрактометры, позволяющие проводить дифракционные исследования с

высоким угловым разрешением, исследовать малоугловое рассеяние, получать функции радиального распределения электронной плотности. Причем уровень получаемых результатов не уступает тому, который мог бы быть получен на источнике синхротронного излучения. В качестве примеров можно назвать приборы фирмы STOE (STADI-MP, STADI-VARI, с детекторами Mythen и Pilatus), дифрактометры фирм Hecus и Xenocs. Поскольку приборы эти – зарубежного производства и дорогие, доступные далеко не всем, особенно в условиях изменения соотношения курса национальной валюты к Евро, востребованность комплекса созданного соискателем в России не снижается, особенно в сочетании с высоким профессиональным уровнем самого соискателя, который на имеющемся оборудовании, при относительно скромных средствах, умеет получить результаты действительно мирового уровня. Однако недооценивать современные инструментальные возможности применительно к лабораторному оборудованию тоже не следует. Было бы полезно явно сравнить в тексте диссертации параметры установок, разработанных и использованных в работе соискателя, с соответствующими параметрами лабораторного оборудования, имевшегося на момент начала этих работ, и на сегодняшний день.

В качестве мелкого замечания по форме представления результатов хотелось бы предложить в подписях к рисункам, на которых приведены экспериментальные дифрактограммы, указывать также длину волны излучения, так как данные представлены с использованием дифракционного угла в качестве координаты по оси абсцисс, и для того, чтобы сориентироваться, каким межплоскостным расстояниям соответствуют наблюдаемые максимумы, приходится обращаться к тексту диссертации.

В целом следует отметить, что Александром Николаевичем Шмаковым на высоком профессиональном уровне проделана огромная работа. В ходе этой работы не только получено значительное число конкретных научных

результатов мирового уровня. Созданный комплекс и разработанные методики востребованы и используются в исследованиях не только сотрудников Института катализа СО РАН, но и всей России, а также многими зарубежными исследователями. Работу в целом можно квалифицировать как успешное решение крупной научной проблемы, имеющей, в том числе, важное хозяйственное значение, а именно – проблемы разработки и практического создания комплекса аппаратуры и методик для рентгенодифракционных исследований поликристаллических материалов с использованием синхротронного излучения и применения его для решения разнообразных нетривиальных и актуальных задач физической химии. Работа выполнена на уровне, подтверждающем высокую квалификацию диссертанта. По объему полученных данных и результатам представленная работа, несомненно, соответствует требованиям П. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 и требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Её автор, Александр Николаевич Шмаков, заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 - "физическая химия".

Главный научный сотрудник НГУ,  
Зав. кафедрой химии твердого тела  
факультета естественных наук НГУ  
д.х.н.,  
профессор,  
(383)3634272  
eboldyreva@yahoo.com  
9 февраля 2015 г.

Болдырева  
Елена  
Владимировна

*Болдырева*

