

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

Диссертационная работа Александра Николаевича Шмакова посвящена созданию комплекса аппаратуры и методик для рентгенодифракционных исследований поликристаллических материалов с использованием синхротронного излучения. Данная тема является весьма актуальной, поскольку именно синхротронные методы определяют сегодняшний передовой край исследований реальной структуры сложных функциональных материалов в рамках поиска корреляций «структура - свойства» и рационального дизайна новых материалов с улучшенными свойствами.

Диссертация состоит из пяти глав. В **первой главе** представлен Литературный обзор, посвященный особенностям рентгеновских дифрактометров и дифракционных методик, использующих синхротронное излучение. Литературный обзор содержит 136 цитируемых источников. Последующие главы также начинаются краткими литературными экскурсами по более узкой проблематике соответствующих разделов. Всего список цитируемой литературы диссертации насчитывает 257 наименований.

Вторая глава диссертации подробно описывает две исследовательские станции на каналах №2 и №6 синхротронного источника ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН, Новосибирск), сконструированные диссертантом. В этой же главе представлены реализованные на двух этих станциях экспериментальные дифракционные методики. Полный список методик включает следующие:

- прецизионная $\theta/2\theta$ дифракция в геометрии отражения;
- дифракция θ/θ в поверхностно-чувствительном варианте при скользящем угле падения;
- малоугловая дифракция для длиннопериодных структур;
- рентгеновское рассеяние в широком интервале углов для восстановления кривых радиального распределения атомов;
- использование аномальных (резонансных) эффектов в рентгеновской дифракции при приближении к рентгеновским краям поглощения;
- различные варианты дифракции в режиме *in situ* при повышенной температуре в контролируемой газовой среде и с разрешением по времени.

Подробно описаны процедуры юстировки дифрактометров, приведены примеры измерений на модельных образцах в разных режимах для определения аппаратной функции, оценки информативности и границ применимости соответствующих методик. Важно отметить, что оба синхротронных дифрактометра, представленных в рамках диссертационной работы, аттестованы в качестве средств измерения аккредитованной метрологической организацией.

В **третьей главе** содержатся экспериментальные результаты для трех различных систем, демонстрирующие преимущества синхротронного излучения, а именно, высокое угловое разрешение и возможность целенаправленного выбора рабочей длины волны (энергии), по сравнению с лабораторными дифрактометрами. Представлены результаты подробного кристаллографического анализа реальной атомной структуры двух образцов маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированных термообработкой гетита и оксалата железа. Вторая серия измерений, описанная в данной главе, относится к некристаллическим силикатам с двумерно-упорядоченной системой мезопор. Третья структурная задача заключалась в определении характера распределения катионов по кристаллографическим позициям в сложном оксиде $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$ с использованием аномальной дифракции.

Четвертая глава посвящена приложениям *in situ* дифракции с разрешением по времени. Подробно описаны результаты исследования двух систем: композитов хлоридов щелочно-земельных металлов с аммиаком «соль в пористой матрице» и кобальт-алюминиевых катализаторов процесса Фишера-Тропша.

В рамках первой задачи наиболее детально исследована система $\text{BaCl}_2\text{-NH}_3$. Диссертантом, в частности, впервые расшифрована структура фазы $\text{BaCl}_2\cdot 8\text{NH}_3$, а также установлен факт, что данная фаза является единственным продуктом взаимодействия в системе, независимо от полиморфной модификации BaCl_2 , используемой в реакции, и типа пористого носителя. Следует отметить, что структурное дифракционное исследование проводилось в среде агрессивного аммиака под высоким давлением.

Для второй системы в режиме *in situ* подробно исследован генезис активных центров Co-Al в условиях термической обработки сначала в инертной атмосфере (или в инертной среде с добавлением NO), а затем – в восстановительной с разными режимами повышения температуры. Система является достаточно сложной для дифракционного анализа и включает целый ряд структурно-неэквивалентных низкосимметричных промежуточных фаз, таких как нитраты-карбонаты, карбонаты-гидроксиды, оксиды кобальта-алюминия, предшествующих образованию металлических наночастиц.

В **пятой главе** содержатся результаты комплексного структурного исследования перовскитоподобных сложных оксидов $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ и медно-никелевых

катализаторов роста углеродных нановолокон, допированных азотом. Комплексность исследований определяется тем фактом, что решение поставленных структурных задач требует одновременного привлечения нескольких сложных дифракционных методик из разработанного диссертантом арсенала.

Для кобальтитов стронция поставлена задача рациональной оптимизации функциональных характеристик материала, применяемого в качестве высокотемпературной кислород-проводящей мембраны, методом гетеровалентного замещения. Предварительное исследование на лабораторном дифракционном оборудовании позволяет диссертанту сконцентрировать на наиболее перспективном составе $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, проявляющем структурную стабильность при достаточно высокой кислородной проницаемости. Для данного состава исследованы процессы обратимого изменения точной кислородной стехиометрии при термообработке в различных газовых средах как в режиме *ex situ* в рамках концепции «замороженных дефектов», так и *in situ*. Обнаружено, что процессы, связанные с потерей структурного кислорода и его обратным внедрением, протекают при разных характерных температурах. Вся совокупность структурных трансформаций описывается простой структурной моделью, включающей две изоструктурные кубические фазы – нормальную и кислород-дефицитную, доля и параметр решетки которой закономерно изменяются в зависимости от внешних условий.

Исследование никель-медных катализаторов синтеза углеродных нановолокон, на мой взгляд, является наиболее цельным и ярким во всей представленной диссертационной работе. В данном разделе наиболее полно задействованы уникальные возможности дифракционных методик на синхротронном излучении, принципиально не достижимые для лабораторных приборов. Информация об эволюции активных центров катализатора в реакционных условиях и в режиме реального времени получена дифракционными методами с использованием эффектов аномального рассеяния. Обнаружен колебательный режим изменения параметра решетки каталитически активных наночастиц, обогащенных никелем, в связи с варьированием концентрации растворенного углерода. Идентифицировано промежуточное образование фазы карбида никеля Ni_3C в узком диапазоне параметров.

В целом, диссертационная работа написана хорошим ясным научным языком. Грамотно подобран иллюстративный материал. Выводы логично вытекают из представленных экспериментальных результатов. Сомнений в их корректности нет.

Несмотря на высокий уровень работы, к ней имеется целый ряд замечаний и вопросов, которые изложены ниже.

По главе 2

- 1) Как решается проблема подавления высших гармоник на дифракционных станциях каналов №2 и №6? Из описания оптических схем это никак не следует. Я ожидаю, данная проблема может оказаться достаточно серьезной, особенно в области относительно мягких энергий (7-8 кэВ). В экспериментальных дифрактограммах должны проявляться серии рефлексов, соответствующих утроенным межплоскостным расстояниям истинной дифрактограммы с интенсивностями от нескольких десятых долей до нескольких процентов основных линий (3я гармоника у Si(111) и Ge(111)).
- 2) В тексте на стр. 46 указывается, что качество дифрактограмм, набираемых длительное время, может понижаться из-за температурного дрейфа монохроматора в условиях радиационной нагрузки. Как отслеживается этот дрейф? Каким образом вносятся поправки в угловую шкалу дифрактограммы? Может ли ситуация существенно улучшиться при использовании системы водяного охлаждения кристалла-монохроматора с термостатированием?
- 3) Из-за конструктивных ограничений на дифракционной станции канала №6 доступно всего 3 длины волны относительно мягкого диапазона. Рассматривался ли вариант двухкристального монохроматора в конфигурации (+n, +n)? Тогда полного поворота пучка на 30° можно добиться двумя последовательными отражениями от кристаллов с углом Брегга 15°. Это могло бы позволить использовать более коротковолновое излучение и расширить эффективный интервал измеряемых углов рассеяния. При этом появится возможность подавления высших гармоник, а также снимется проблема радиационного нагрева кристалла. Данные преимущества могут быть достигнуты за счет небольшого снижения интегрального потока фотонов.
- 4) В качестве модельного образца для демонстрации идеологии использования аномального рассеяния в дифракционных исследованиях выбран $ZnAl_2O_4$. Хотя известно, что для данного соединения характерна структура нормальной шпинели с катионами Zn^{2+} в тетраэдрических позициях, в литературе часто описываются образцы алюмината цинка с определенной степенью инвертирования. Не предпринималась ли попытка уточнения степени инвертирования по данным аномальной дифракции для конкретного использованного образца?

По главе 3

- 5) Для разных моделей уточнения структуры маггемита с варьированием заселенностей Fe в позициях, перестающих быть кристаллографически эквивалентными в суперструктурной тетрагональной ячейке, не приведены ни модельные расчетные кривые в сравнении с экспериментальной дифрактограммой, ни значения факторов невязки R_f . Это не позволяет судить о корректности и единственности описания мотива упорядочения вакансий в суперструктуре. Аналогично, было бы уместно привести расчеты электронно-микроскопического изображения с атомарным разрешением (Рис. 32) для разных моделей вакансионного упорядочения.
- 6) Для мезопористых силикатов с двумерным упорядочением пор из текста диссертации не ясно, проводился ли полнопрофильный анализ по модифицированному методу Ритфелда, описанному в гл. 3.2.3 (формулы 3.2.1 и 3.2.2). Какой фактор, распределение диаметров пор – аналог микронапряжений, или размер области когерентного рассеяния, определяет наблюдаемую ширину рефлексов?
- 7) Судя по всему, в описании эксперимента по аномальному рассеянию для $Nb_2Mo_3O_{14}$ имеется опечатка: в качестве нерезонансной реперной энергии использовалась E_K-150 эВ (в тексте указано E_K-120 эВ). Следует также отметить, что энергия 18986 эВ является табличным значением положения К-края поглощения для металлического ниобия. Для соединений Nb^{5+} положение края сдвинуто на 15-20 эВ в сторону больших энергий.

По главе 4

- 8) В мини-литобзор по композитам «соль в пористой матрице» было бы уместно включить описание известных кристаллических аддуктов хлоридов щелочно-земельных металлов с аммиаком. Интересно, в какой момент происходит переход от твердотельной слоистой структуры к псевдо-молекулярной, состоящей из изолированных фрагментов? Чему равно координационное число металлов по аммиаку? Всегда ли хлор вытесняется во внешнюю координационную сферу?
- 9) Небольшое оформительское замечание: в Таблице 4 параметры решетки указаны в Å, а в Таблице 6 - в нм. Это особенно бросается в глаза с учетом того, что речь идет об изоструктурных фазах.

- 10) Конечным продуктом восстановления кобальт-алюминиевых катализаторов процесса Фишера-Тропша, судя по тексту диссертации, является некий металлический сплав Co-Al. Существуют ли доказательства восстановления алюминия до нульвалентного состояния помимо наблюдения дифракционных линий, близких по положению к металлическим фазам. Такое восстановление в описываемых реакционных условиях представляется маловероятным.

По главе 5

- 11) Для замещенных кобальтитов стронция в тексте диссертации недостаточно четко сформулировано, что рост параметра решетки у кислород-дефицитной фазы $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ должен быть связан с увеличением доли 3d-металлов в низкой степени окисления $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ с большим ионным радиусом. Возможно ли, что у сильно кислород-дефицитного оксида меняется характер распределения катионов по позициям, и двухвалентные 3d-ионы переходят в позицию А перовскитной структуры, занимаемые стронцием? Проводился ли полнопрофильный анализ с уточнением координат атомов для нормальной и кислород-дефицитной фаз? Не измерялись ли для них дифрактограммы в аномальном режиме вблизи К-края кобальта или железа?
- 12) По разделу, посвященному Ni-Cu катализатором синтезу N-УНВ, есть небольшое терминологическое замечание: диссертант в нескольких местах говорит: «межплоскостное расстояние (002) углерода». Это некорректно. Несмотря на недостаточность структурной информации, речь может идти только о графитоподобном углеродном материале.

Несмотря на высказанные замечания, диссертантом проделана огромная работа по проектированию и запуску дифракционного комплекса на базе двух синхротронных станций, отработаны режимы проведения измерений и анализа экспериментальных данных, получен обширный массив новых структурных данных по функционально значимым каталитическим системам. По материалам диссертации опубликована 21 статья в рецензируемых журналах. Диссертация прошла широкую апробацию на научных мероприятиях различного уровня, включая крупные тематические международные конференции. Направление диссертационной работы соответствует паспорту специальности: область исследования «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ». Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

Считаю, что диссертационная работа А.Н. Шмакова «Комплексная диагностика структуры материалов рентгенодифракционными методами на синхротронном излучении» может рассматриваться как крупное научное достижение в области совершенствования физических методов исследования строения вещества, а диссертант А.Н. Шмаков достоин присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04- «физическая химия».

06.02.2015

Зубавичус Ян Витаутасович, д.ф.-м.н.

И.о. начальника отдела синхротронных станций
Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований

НИЦ «Курчатовский институт»

Москва 123182, пл. Акад. Курчатова, 1

Email: Zubavichus_YV@nrcki.ru; Тел. 8(499)1967263

Подпись сотрудника НИЦ «Курчатовский институт» Зубавичуса Я.В. заверяю

Заместитель директора по научной работе –

Главный ученый секретарь

НИЦ «Курчатовский институт» д.ф.-м.н.



В.И. Ильгисонис