

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу 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

Представленная к защите на соискание степени доктора физико-математических наук диссертационная работа Шмакова А.Н. является серьезным научным трудом, объединяющим многолетние результаты методического, исследовательского и научно-прикладного характера. Значимость работы состоит в разработке инструментально-методического комплекса для рентгенодифракционных исследований поликристаллических материалов с использованием синхротронного излучения и его применении для решения актуальных задач физической химии.

В мире действует свыше 50-ти синхротронов и строится около 30-ти новых. Источники СИ дали в руки исследователей новые экспериментальные возможности, обусловленные огромной яркостью пучков с настройкой на любую длину волны и способностью получать интенсивные пучки микронного сечения. Уникальные свойства СИ расширили область применения рентгеноструктурного анализа, позволив уменьшить размеры образцов для наиболее эффективного метода анализа по рентгенограммам монокристаллов до размера частиц порошка. Коллимированность пучков рентгеновских лучей из источников СИ повысило разрешающую способность как монокристалльной, так и порошковой дифрактометрии. Есть области кристаллографии, где рентгеноструктурный анализ на лабораторных дифрактометрах не способен конкурировать с дифрактометрией на синхротронном излучении. Например, кристаллография объектов микронного и суб-микронного размера, макромолекулярных кристаллов, веществ в переходных короткоживущих состояниях, в частности, в процессах сложных твердотельных химических реакций, исследования структуры веществ под внешними воздействиями и т.д. Актуальность работы обусловлена необходимостью развития дифракционных методов диагностики структуры материалов на синхротронном излучении и создания для этого экспериментальных станций в Сибирском центре синхротронного излучения.

Целью диссертационной работы являлась создание комплекса аппаратуры и методик для рентгенодифракционных исследований поликристаллических материалов с использованием синхротронного излучения и его применение для решения актуальных задач физической химии. Для достижения этой цели потребовалось решить серьезные научные и научно-технические задачи. Сама постановка проблемы, включающая необходимость разработки и создания инструментально-методического комплекса с уникальными техническими характеристиками, и отработки рентгенодифракционных экспериментальных методик, в полной мере использующих преимущества СИ для проведения исследований структуры и структурных изменений в веществе, потребовала поиска адекватных оригинальных решений и многолетних экспериментов и исследований.

Значительный интерес представляют также результаты физико-химических исследований, выполненных с использованием разработанных методик и инструментов СИ, которые могут быть полезны при создании эффективных магнитных материалов, при конструировании устройств сепарации кислорода, окислительных реакторов и топливных элементов с кислород-проводящими мембранами, при разработке каталитических систем на основе мезоструктурированных силикатных материалов.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, основных результатов и выводов, и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 207 страниц основного текста, включая 11 таблиц, 84 рисунка и 257 ссылки на цитируемую литературу.

Глава 1 представляет собой литературный обзор, предметом которого является современное состояние и применения экспериментальных установок для рентгенодифракционных исследований с использованием СИ, работающих в настоящее время в различных мировых центрах СИ. Автор достаточно подробно излагает и анализирует современные подходы и методы, основанные на особенностях спектрально-углового распределения СИ, приводит наиболее показательные примеры работ, показывающих эффективность применения специфических свойств СИ в дифракционных экспериментах. В заключении диссертант подводит итоги обзора и делает вывод об актуальности создания инструментально-методического рентгенодифракционного комплекса на базе экспериментальных станций на каналах

№2 и №6 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3 в Сибирском Центре Синхротронного Излучения.

Вторая глава посвящена описанию рентгенодифракционного инструментально-методического комплекса (ИМК), включающего две экспериментальные станции: «Аномальное рассеяние» на канале СИ №2 и «Прецизионная дифрактометрия» на канале СИ №6.

Станция «Аномальное рассеяние» предназначена для проведения статических экспериментов с высоким угловым разрешением и с использованием широкого спектрального диапазона СИ. Описывается схема экспериментальной станции, определяется инструментальное разрешение, которым обладает дифрактометр, работающий в геометрии $\Theta-2\Theta$. Показано хорошее соответствие расчетной и экспериментальной зависимости ширины дифракционных линий от угла дифракции, полуширина рефлексов в средней области углов 2Θ составляет всего $0,04-0,05^\circ$. Отмечается отсутствие инструментальных аберраций и высокая точность получаемых экспериментальных данных. На станции реализованы следующие дифракционные методики: дифракция с высоким угловым разрешением; дифракция в скользящем падении; малоугловая дифракция; получение функций радиального распределения электронной плотности; дифракция с использованием эффекта резонансного рассеяния.

Станция «Прецизионная дифрактометрия» предназначена для проведения динамических экспериментов с разрешением по времени по исследованию структуры и структурных превращений в материалах под воздействием высоких температур и реакционных сред с характерными временами протекания процессов более одной секунды. На станции предусмотрена возможность использования двух различных систем детектирования. Первая на базе рентгеновского однокоординатного позиционно-чувствительного детектора - для быстрой регистрации рентгенограмм в экспериментах с временным разрешением в диапазоне углов $2\Theta \sim 30^\circ$, угловая ширина канала $\sim 0.01^\circ$. Вторая, представляющая четырехканальную схему из плоских кристаллов-анализаторов и сцинтилляционных детекторов, для получения рентгенограмм с высоким угловым разрешением в геометрии $\Theta-2\Theta$ в диапазоне углов $2\Theta=80^\circ$ (по 20° /детектор с сокращением общего времени съемки в 4 раза). В комплект станции входят также рентгеновские высокотемпературные камеры, в т.ч. с возможностью выходного анализа газофазных продуктов реакции.

В третьей главе представлены результаты 3-х дифракционных структурных исследований, выполненных на основе высоких характеристик спектрально-углового распределения СИ, получаемых с помощью ИМК.

Определен характер упорядочения катионных вакансий в шпинелеподобном оксиде железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Установлено, что оксид железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет тетрагональную сверхструктуру, образуемую тремя ячейками со структурой типа обращённой шпинели с упорядочением катионных вакансий в 8-кратной октаэдрической позиции. Возможность уточнения этих ранее неизвестных структурных деталей обусловлена регистрацией на рентгенограмме более 20 рефлексов слабой интенсивности, отнесенных к сверхструктурной тетрагональной ячейке.

Установлена зависимость от условий синтеза структурных и текстурных параметров мезоструктурированных силикатных материалов, формирующихся в умеренно кислых средах. Методами дифракции высокого разрешения на станции СИ №2 и низкотемпературной адсорбции азота определены различия исходных и выдержанных при 50°C мезоструктурированных материалов типа SBA-3 по таким характеристикам, как параметры ячейки, средний диаметр мезопор, распределение мезопор по размерам, величина удельной поверхности мезопор и т.п., и их зависимость от значений pH синтеза. Рентгенограммы высокого качества, полученные на станции СИ №2, позволили определить указанные различия с использованием уточнения структуры по модифицированному методу Ритвельда, получить независимую оценку достоверности анализа текстурных параметров, в частности, диаметров мезопор, а также измерить толщину силикатных стенок в области $\text{pH}=1\div 5$.

Уточнена структура сложного двойного оксида $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$ и определен характер распределения в ней катионов Nb^{5+} , что ранее представляло проблему из-за очень близкой рассеивающей способности ниобия и молибдена. Для решения проблемы использован эффект резонансного рассеяния вблизи *K*-края поглощения ниобия, имея ввиду, что интенсивность рефлексов от кристаллографических плоскостей, которые не содержат атомов Nb, при резонансном рассеянии не изменится. Моделирование распределения катионов Nb^{5+} выполнено на основе структуры оксида Mo_5O_{14} . В результате сравнительного анализа рентгенограмм $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$, полученных в резонансной и нерезонансной областях Nb, и модельных расчетов установлено, что катионы ниобия неупорядоченно распределены по катионным позициям в полигонно-сетчатой структуре этого оксида.

В четвертой главе подробно описаны результаты дифракционных экспериментов в режиме *in situ* при использовании однокоординатного детектора при различных температурах, давлениях и в условиях реакционной среды.

Изучены изменения фазового состава и структуры, происходящие в процессе сорбции аммиака на композитах «соль в пористой матрице» за время порядка нескольких минут. Эксперимент выполнен на образцах хлоридов кальция и бария, внедренных в поры γ - Al_2O_3 и вермикулита. Показано образование ряда аммиачных комплексов при различных температурах и давлениях. Структурные превращения композитов сопоставлены с данными термодинамических методов. Зарегистрирована короткоживущая фаза комплекса $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, стабилизированная при определенном давлении сорбтива. Определена неизвестная структура комплекса $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, существующего при давлениях свыше 5 бар. За основу ее структурного уточнения по дифракционным данным взята известная структура восьмиаммиачного комплекса хлорида кальция, существующего при нормальном давлении. Отмечено влияние сорбционных процессов на степень упорядоченности сорбента, выражающееся в росте областей когерентного рассеяния частиц соли после цикла сорбции-десорбции.

Исследовано влияние способа приготовления и предварительной обработки прекурсоров Co-Al катализаторов на структуру и фазовый состав промежуточных соединений, образующихся при термообработке (активации) и последующем восстановлении водородом, и на характеристики восстановленных металлических частиц кобальта, состоящих из ~90% фазы β -Co и ~10% фазы α -Co. По уширению рентгеновских рефлексов оценены размеры металлических частиц 3-х различных образцов на разных этапах активации. Сделан вывод, что режим повышения температуры при активации и восстановлении катализаторов в потоке водорода играет определяющую роль в получении высокодисперсных частиц металла.

В пятой главе представлены результаты экспериментов, выполненных с применением всего комплекса оборудования, т.е. с комплексным применением всех основных свойств СИ, отдельное использование которых описано в предыдущих главах. Исследован фазовый состав и структурные превращения в керамиках на основе кобальтитов стронция при нагреве в различных условиях, обнаружен изоструктурный фазовый переход, приводящий к образованию кислород-дефицитной фазы. Исследован фазовый состав Ni-Cu катализаторов синтеза азот-содержащих углеродных нановолокон и его изменения в реакции синтеза, которая, как показано

автором, протекает через стадию растворения углерода и азота в Ni-обогащенном сплаве. Обнаружено слабое периодическое изменение параметра решетки Ni-обогащенной компоненты катализатора, связанное с изменением концентрации растворенных в ней углерода и азота.

Достоверность и обоснованность научных положений, полученных результатов и выводов обеспечивается комплексными исследованиями с использованием уникальных возможностей синхротронного излучения, сравнением с данными независимых методов анализа и обобщением полученных результатов на основе современных представлений в области физической химии. Надежность разработанного инструментально-методического комплекса и полученных с его помощью результатов подтверждается также успешной длительной эксплуатацией в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения и научными результатами его многочисленных пользователей.

Практическая значимость работы состоит в разработке инструментально-методического комплекса на базе экспериментальных станций на каналах №2 и №6 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3 для рентгенодифракционного анализа. Результаты работы внедрены и используются в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН), аппаратура и методическое обеспечение комплекса позволяет проводить структурные исследования функциональных материалов с высоким угловым разрешением, с применением резонансных эффектов, а также с разрешением по времени *in situ* в условиях высокой температуры и реакционной среды.

В целом можно резюмировать, что диссертант успешно справился с задачами, поставленными при выполнении диссертационной работы, и получил многочисленные результаты, имеющие как научную, так и практическую значимость.

Автореферат диссертации полностью соответствует самой диссертационной работе. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 21 статье в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, обзоре в Журнале структурной химии и главе в монографии «Рентгенография катализаторов в контролируемых условиях температуры и среды».

Все основные результаты диссертационной работы получены лично автором либо под его руководством при непосредственном участии. Комплексные физико-

химические исследования конкретных систем, включающие не дифракционные методы, выполнены совместно с коллегами – соавторами научных публикаций.

Имеющиеся по работе замечания сводятся к следующему:

1. При исследовании $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ существует неопределенность, вызванная естественными явлениями, восстановлением железа до состояния (+2) и возникновением вакансий кислородной подрешетке. Оба явления, не изменяя структуры, приводят к заполнению дополнительных октаэдрических полостей атомами железа. Из изложенного в диссертации не понятно принимались ли во внимание модели допускающие такие явления. Применялась ли, например, ФЭС (фотоэлектронная спектроскопия) для выяснения однородности окислительного состояния железа? А если, все-таки железо(+2) присутствует, то учитывались ли аномальные поправки рассеяния для различных форм железа?
2. Плодотворность применения СИ к исследованию мезоструктурированных объектов широко продемонстрирована в литературе. Тем не менее вопрос, о возможности использования рентгеновского излучения для оценки доли мезоструктурированного компонента в образце так и не получил ответа. Имеются ли какие-то идеи по этой проблеме у автора диссертации, учитывая преимущества применения СИ? По этой теме также имеется конкретный вопрос. Почему наблюдается одинаковый ход зависимостей полуширины распределения пор по размерам и полуширины первого рефлекса на рентгенограмме (рис.35 а,б)?
3. Поскольку интенсивность пучка меняется во времени, то применяется мониторирование. Возникает вопрос о внесении весовых поправок при уточнении по дифракционным данным, полученным на СИ. Учитывалось ли это обстоятельство?
4. Преимущества ИМК СИ, дающего возможность использования для структурного анализа эффекта резонансного рассеяния, хорошо показаны при определении распределения катионов Nb^{5+} в структуре двойного оксида $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$. Тем не менее, на рис. 36 наблюдаются некоторые расхождения между экспериментальной и расчетной рентгенограммами после уточнения этой структуры. В связи с этим вопрос, в достаточной ли степени были уточнены структурные параметры или же это эффект связан с профильными и микроструктурными параметрами?
5. Имеются небольшие недостатки в оформлении диссертации, в частности, некоторые опечатки и погрешности оформления. Например, на странице 186 структура ниобий-молибденового оксида обозначена как $\text{Nb}_2\text{Mo}_5\text{O}_{14}$. На рисунке 14 с

результатом моделирования профиля дифракционного рефлекса стандартного образца не указана размерность шкалы интенсивностей по оси ординат, что затрудняет оценку качества моделирования, на рисунке 35А двойное наименование оси ординат (FWHM и ВЛН).

Высказанные замечания имеют уточняющий характер и не затрагивают существа выполненной работы. Работа выполнена на высоком методическом и научном уровне, соответствующем мировому уровню исследований в этой области. Полученные результаты отличаются новизной, оригинальностью и высокой практической ценностью. Диссертационная работа «Комплексная диагностика структуры материалов рентгенодифракционными методами на синхротронном излучении», соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям, а диссертант, Шмаков Александр Николаевич, заслуживает присуждения искомой степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Профессор кафедры «Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов» института цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, заведующий лабораторией «Рентгеновские методы исследования» ЦКП СФУ

д.ф.-м.н.



И.С. Якимов.

«Подпись Якимова И. С. заверяю»

Ученый секретарь института цветных металлов и материаловедения СФУ,

к.т.н.

13.02.2015

С. М. Тинькова