

УТВЕРЖДАЮ:

Директор
Федерального государственного
Бюджетного учреждения науки
Института химии твердого тела
Уральского отделения
Российской академии наук
д.х.н., чл.-корр. РАН

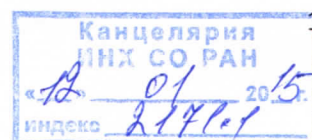


Кожевников В.Л.
29 декабря 2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
Шмакова Александра Николаевича на тему «Комплексная диагностика
структуры материалов рентгенодифракционными методами на
синхротронном излучении», представленной на соискание
ученой степени доктора физико-математических наук
по специальности
02.00.04 – «физическая химия»

Актуальность для науки и практики. Диссертационная работа Шмакова А.Н. посвящена комплексному исследованию структуры функциональных неорганических материалов, используемых в жестких условиях низких и высоких температур, агрессивных химических и радиационных сред, а также влиянию этих условий на их атомное и молекулярное строение. Самым востребованным методом изучения кристаллического строения вещества в последние годы, несомненно, является рентгеновская дифракция, в особенности при использовании в качестве источника излучения синхротронного излучения, отличающегося высокой интенсивностью пучка, малой расходимостью в вертикальной плоскости и непрерывным гладким спектром в широком диапазоне энергий фотонов. Выполнение данного исследования потребовало от автора разработки нового инструментально-методического обеспечения рентгеновской дифрактометрии на синхротронном излучении, позволившего получить уникальные экспериментальные данные с высоким разрешением по времени, с высоким угловым разрешением, а также получить данные в области резонансного рассеяния. Получение таких данных с использованием традиционных лабораторных дифрактометров было бы невозможным. Все это делает работу Шмакова А.Н. «Комплексная диагностика структуры материалов рентгенодифракционными методами на синхротронном излучении» весьма актуальной для науки и практики.



Основные научные результаты и их значимость для науки и практики. Диссертационная работа Шмакова А.Н. состоит из введения, пяти глав, заключения, основных результатов и выводов, списка цитированной литературы. Работа изложена на 207 страницах, содержит 11 таблиц, 84 рисунка, список литературы включает 257 наименований. По теме диссертации опубликована 21 статья в рецензируемых российских и международных журналах, написана обзорная статья, а также глава в монографии.

Представленные в работе экспериментальные результаты получены с использованием комплекса современных физико-химических методов. Лично автором или при его непосредственном участии были созданы две станции на каналах № 2 и № 6 вывода синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3. Эти установки были использованы для получения рентгеновских дифракционных картин функциональных материалов с высоким угловым разрешением, с применением резонансных эффектов, для проведения исследования структурных изменений в материалах при высоких температурах в условиях реакционной среды с разрешением по времени.

В работе Шмакова А.Н. получены следующие новые результаты. Уточнена структура оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, установлено, что он имеет сверхструктуру с увеличенным в три раза параметром c , образуемую тремя ячейками со структурой типа обращенной шпинели, и упорядочением катионных вакансий в 8-кратной октаэдрической позиции, причем характер распределения катионных вакансий не зависит от способа приготовления образца.

Изучена зависимость от условий синтеза структурных (параметр периодичности и степень упорядоченности упаковки мезопор) и текстурных (величина удельной поверхности и удельного объема мезопор, их распределение по размерам) параметров мезоструктурированных силикатных и элемент-силикатных материалов, формирующихся в умеренно кислых средах.

С использованием эффекта резонансного рассеяния вблизи К-края поглощения ниобия установлено, что катионы ниобия неупорядоченно распределены по катионным позициям в полигонно-сетчатой структуре сложного оксида $\text{Nb}_2\text{Mo}_5\text{O}_{14}$, каталитически активного в реакциях окисления легких алканов.

Исследована сорбция аммиака на композиционных материалах типа «Соль в пористой матрице». В частности, наблюдаемые термодинамическими методами образования комплексов «сорбент- $n\cdot\text{NH}_3$ » сопоставлены со структурными превращениями композитов. Впервые зарегистрирована короткоживущая фаза тетрааммиаката $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{NH}_3$. Впервые определена структура октааммиаката $\text{BaCl}_2\cdot 8\text{NH}_3$, образующегося при давлении сорбтива 4.5-5 бар.

Установлена последовательность фазовых превращений в ходе синтеза Co-Al катализаторов Фишера-Тропша. Показано, что на конечный размер

частиц металлического кобальта оказывает влияние в первую очередь скорость повышения температуры.

Изучено влияние замещения кобальта на ниобий в твердых растворах $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ на структурную стабильность в широком интервале температур в средах с различным парциальным давлением кислорода. Обнаружено образование при нагреве в вакууме кислород-дефицитной фазы со структурой кубического перовскита и переменным содержанием кислорода, сосуществующей с исходной фазой с постоянной кислородной стехиометрией.

Показано, что в процессе синтеза азотсодержащих нановолокон (N-УНВ), в никель-медном катализаторе находятся Ni-обогащенный и Cr-обогащенный сплавы, выполняющие разные функции в реакции. Реакция протекает через стадию растворения углерода и азота в Ni-обогащенном сплаве.

Таким образом, материал, полученный соискателем оригинален, интерпретация результатов проведена на высоком уровне и их научная новизна бесспорна.

Наряду с фундаментальными исследованиями, соискателем получены результаты, представляющие практическое значение.

Экспериментальное оборудование, созданное в процессе работы, может быть использовано для получения рентгенограмм функциональных материалов с высоким угловым разрешением, с применением резонансных эффектов, а также для проведения исследований структурных изменений в материалах при высоких температурах в условиях реакционной среды с высоким разрешением по времени.

Детальная структурная информация о шпинелеподобном оксиде железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ может быть полезна при создании эффективных магнитных материалов на его основе и интерпретации их свойств.

Информация о кислород-проводящих свойствах и структурных особенностях кобальтитов стронция может быть востребована при конструировании устройств сепарации кислорода из атмосферы, как для окислительных реакторов, так и для топливных элементов.

Данные о характере поведения катализатора синтеза азотсодержащих углеродных нановолокон в условиях реакции могут быть использованы для повышения его эффективности.

По тексту диссертации имеются следующие замечания:

1. Основной материал, изложенный в диссертационной работе, соответствует пункту 1 паспорта специальности 02.00.04 – «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ». Однако, глава 1, представляет собой слишком детальное описание рентгеновской дифракции на синхротронном излучении, которое можно найти в книгах по дифракции. Поэтому, эту главу можно было сократить в 2 раза без ущерба содержательной части диссертации.

2. Стр. 76, рис. 27. Вместо $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$, следовало написать $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$.
3. Стр. 83, таблица 2. Заселенности позиций не могут быть больше единицы. По-видимому, в столбце «заселённость» приведено произведение заселенности позиции на ее кратность.
4. Стр. 119, таблица 7. Для уточненных параметров в таблице не приведены ошибки. В случаях, когда заселенности некоторых позиций превышают единицу, в особенности 1.57 для позиции N1, становится непонятным физический смысл модели.

Сделанные замечания не умаляют выводы, сделанные по результатам работы, а также не снижают положительного впечатления о ней.

Заключение. Диссертационная работа Шмакова А.Н. «Комплексная диагностика структуры материалов рентгенодифракционными методами на синхротронном излучении» является законченным научно-исследовательским трудом на актуальную тему. Научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для науки и техники. Полученные автором результаты достоверны, выводы достаточно обоснованы. Автореферат и публикации соответствуют основному содержанию диссертации.

Диссертационная работа Шмакова А.Н. отвечает критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» и другим требованиям ВАК, а ее автор, Шмаков Александр Николаевич, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Работа обсуждена на заседании ученого совета Института химии твердого тела УрО РАН, протокол № 10 от 11 декабря 2014 года.

Чл.-корр. РАН, профессор, д.ф.-м.н., заведующий лабораторией
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук,
ул. Первомайская 91, 620990 Екатеринбург, тел. (343) 374 73 06,
e-mail: rempel@ihim.uran.ru
29.12.2014

Ремпель А.А.

Подпись Ремпеля Андрея Андреевича заверяю
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН
доктор химических наук



Денисова Т. А.