ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Корытцевой Анастасии Константиновны «Термодинамические и структурные свойства фаз с тетраэдрическими и треугольными оксоанионами», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия

Диссертация Корытцевой Анастасии Константиновны посвящена экспериментальному определению термодинамических свойств кислородсодержащих фаз с тетраэдрическими и треугольными оксоанионами и установлению закономерностей их изменения в зависимости от состава и строения. Актуальность работы обусловлена тем, что число известных неорганических соединений значительно превышает число термодинамически охарактеризованных, тогда как именно термодинамические функции составляют основу для расчета тепловых балансов, построения фазовых диаграмм и прогнозирования устойчивости материалов. В качестве объектов выбраны как уже применяемые в технике фазы (бораты лития, пленки SiOCH, силикоферриты кальция и алюминия, карбонаты редкоземельных элементов), так и перспективные соединения – каркасные фосфаты циркония со структурами минералов коснарита и лангбейнита, рассматриваемые в качестве потенциально возможных для получения керамики для иммобилизации радиоактивных отходов, и фосфаты ниобия и тантала, перспективные для создания материалов с регулируемым тепловым расширением. Работа выполнена с использованием современного комплекса методов: калориметрии сброса-растворения в оксидных расплавах, адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии, в том числе совмещенной с термогравиметрическим и масс-спектрометрическим анализом, рентгеновской и нейтронной дифракции, терморентгенографии, метода парных функций распределения и колебательной спектроскопии.

По теме диссертации опубликована 21 научная статья в журналах, индексируемых библиографическими базами данных Web of Science (WoS), Scopus, РИНЦ и входящих в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК. Результаты исследования апробированы на 9 ведущих всероссийских и международных конференциях в области химической термодинамики, кристаллохимии и химии твердого тела.

После ознакомления с содержанием автореферата стоит отметить следующие замечания и вопросы:

1. На стр. 20 текста автореферата диссертации приведены данные о температурных зависимостях $\Delta_r G^0$ реакций образования цезий-содержащих фосфатов, согласно которым изменение $\Delta_r G^0$ при 298.15 К для реакции (9) составляет +88 кДж/моль, при

323.15 К (и выше) значение $\Delta_r G^0$ для этой же реакции становится отрицательным (-85 кДж/моль и меньше). Для реакции (8) наименее выгодной из трех рассмотренных температур также является наименьшая температура (при 298.15 К $\Delta_r G^0$ = -1762 кДж/моль). Однако вывод Автора о том, что «…модельные равновесия (8) и (9) будут сдвинуты при низких температурах в сторону образования кристаллических цезий-содержащих фосфатов...», представляется противоречащим собственным расчетным данным. Просьба пояснить, чем вызвано это расхождение, либо уточнить формулировку, если имелась в виду устойчивость рассматриваемых фаз в низкотемпературной области в целом.

Обращает на себя внимание характер температурной зависимости $\Delta_r G^0$ для данных реакций. Для реакции (9) величина $\Delta_r G^0$ на интервале от 298.15 до 323.15 К изменяется от +88 до -85 кДж/моль, для реакции (8) величина $\Delta_r G^0$ изменяется более чем на 100 кДж/моль (по модулю). Чем вызвано столь значительное изменение величины $\Delta_r G^0$ для обеих реакций в таком небольшом интервале температур – от 298.15 до 323.15 К?

Было бы интересно узнать у автора, с чем связано различие значений $\Delta_r G^0$ для реакций (8) и (9) более чем на порядок (тысячи кДж/моль против сотни кДж/моль) при близости составов и структурных типов образующихся соединений и однотипности самих реакций.

Согласно тексту автореферата формирование цезий-содержащих фосфатов возможно «в результате разрушения циркона в щелочных массивах ионами, выщелачивающимися из сопутствующих минералов», однако в уравнениях (8) и (9) в качестве источника фосфат-аниона фигурирует форма $H_2PO_4^-$(р-р), которая преобладает в слабокислых средах (по диаграмме Латимера). В связи с этим не вполне понятна привязка процесса к щелочным массивам.

2. В задачи исследования включены работы по получению керамики высокой плотности на основе фосфатов циркония, ниобия и железа. Вместе с тем, в тексте Автореферата об этом представлено крайне мало информации (на стр. 21), хотя эти же результаты включены в раздел «Научная новизна полученных результатов». Стоит отметить несовпадение перечней объектов исследования: в задачах указаны «фосфаты циркония, ниобия и железа», в научной новизне – «фосфаты натрия, ниобия и железа, кальция и циркония», а в положениях на защиту – конкретные составы $NaFeNb(PO_4)_3$ и $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$. При этом $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ отсутствует среди объектов исследования (таблица 1) и не упоминается среди синтезированных соединений, был ли охарактеризован данный образец?

3. В тексте автореферата присутствуют опечатки и местами отсутствует стилистическое единообразие.

Указанные вопросы и замечания не снижают научной ценности представленной работы. Диссертация Корытцевой Анастасии Константиновны «Термодинамические и структурные свойства фаз с тетраэдрическими и треугольными оксоанионами» соответствует требованиям п. 9 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Главный научный сотрудник лаборатории
новых неорганических материалов
ФТИ им. А.Ф. Иоффе, д.х.н. (02.00.04 –
физическая химия), проф.,
чл.-корр. РАН
Тел.: +7 812 297 18 93
E-mail: gusarov@mail.ioffe.ru

В.В. Гусаров
17.11.2026

Научный сотрудник лаборатории новых
неорганических материалов
ФТИ им. А.Ф. Иоффе, к.х.н. (1.4.15 – химия
твердого тела, 1.4.1 – неорганическая химия)
Тел.: +7 812 297 18 93
E-mail: enikeeva123@mail.ioffe.ru

М.О. Еникеева
17.11.2026

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (ФТИ им. А.Ф. Иоффе)

Адрес: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.

Тел. +7(812) 297-2245, E-mail: post@mail.ioffe.ru

Я, Еникеева Мария Олеговна, даю свое согласие на включение моих данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшей обработкой.

М.О. Еникеева
17.11.2026

Я, Гусаров Виктор Владимирович, даю свое согласие на включение моих данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшей обработкой.

В.В. Гусаров
17.11.2026

Подписи Гусарова В.В., Еникеевой М.О. удостоверяю
Зам. зав. отделом кадров
Н.С. Буценко