Отзыв

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

Диссертационная работа А.К. Корытцевой посвящена экспериментальному термодинамическому исследованию большого числа кислородсодержащих неорганических фаз — как кристаллических (фосфаты циркония, ниобия, тантала со структурами NZP и лангбейнита, силикоферриты кальция и алюминия SFCA/SFCA-I, бораты лития), так и некристаллических (плёнки SiOCH, аморфные карбонаты редкоземельных металлов, литий-боратные стёкла). Указанные объекты имеют важное практическое применение (оптические материалы, микроэлектроника, металлургия, иммобилизация радиоактивных отходов, керамика с регулируемым тепловым расширением), что определяет актуальность проведенного исследования. В тоже время, их термодинамические свойства, как справедливо отмечает автор, изучены фрагментарно или отсутствуют вовсе. Особо следует отметить комплексный подход к проведенному исследованию — это сочетание прецизионной калориметрии (сброса-растворения в оксидных расплавах, адиабатической вакуумной, ДСК) с методами дифракции (включая нейтронографию и PDF-анализ) и колебательной спектроскопии.

К числу наиболее существенных результатов работы, определяющих научную новизну, следует отнести:

1. Систематизацию и кристаллохимическое конструирование каркасных октаэдро-тетраэдрических фосфатов с последующей экспериментальной проверкой прогноза.
2. Получение стандартных энтальпий образования большого массива фаз — фосфатов, силикоферритов, боратов, аморфных карбонатов РЗЭ и плёнок SiOCH. Эти данные – ценный материал при выборе рационального способа получения функциональных композиционных материалов.
3. Термодинамический анализ кислотно-основных взаимодействий в оксидных расплавах, который показал, что энтальпии растворения оксидов закономерно меняются с электроотрицательностью и ионным радиусом, а также возможность единообразно интерпретировать поведение как простых низкоплавких растворителей, так и многокомпонентных алюмосиликатных расплавов.
4. Получение керамики высокой плотности на основе фосфатов натрия, ниобия и железа, кальция и циркония
5. Оценка влияния SFCA на тепловой баланс доменной печи и корректировка расхода кокса, а также рекомендация по повышению стабильности плёнок SiOCH (снижение содержания свободного углерода, введение водорода, работа в кинетической области).

Работа отличается хорошим теоретическим анализом экспериментальных данных, что позволило получить зависимости термодинамических параметров от состава, структурных данных и установить закономерности их изменения. Практическая ценность работы заключается в создании экспериментальной и методической базы для решения задач составления тепловых балансов процессов получения новых веществ и материалов, построения их фазовых диаграмм, что крайне необходимо для современного материаловедения.

Выводы по работе обоснованы и полностью отражают результаты выполненного исследования.

Основные результаты диссертации опубликованы в 21 статье (одна из которых удостоена премии редакции J. Am. Ceram. Soc. за лучшую публикацию 2019 г) в ведущих научных журналах, индексируемых в международных базах. Кроме того, работа прошла апробацию на многочисленных международных и всероссийских конференциях.

Несколько небольших замечаний и вопросов.

1) Не совсем корректно с точки зрения термодинамики применять термин «образование» к получению энтальпий образцов силикоферритов и ферритов Ca и Al из их оксидов (стр.22, первый абзац).

2) В таблице 8 долевой состав соединения, приведенного в первой строке, превосходит 1,0.

3) В той же таблице 8 приведены температуры разложения для трёх составов. Обращает на себя внимание немонотонность в их изменении: так состав наиболее богатый водородом имеет Тразл ≈ 746 К, среднего содержания — 401 К, низкого содержания - ≈ 932 К Чем объясняется такая зависимость? Связано ли это с расчётной моделью или с реальными процессами?

Высказанные замечания не затрагивают существа защищаемых положений и не ставят под сомнение достоверность полученных данных.

На основании представленного автореферата можно сделать вывод, что диссертационная работа Корытцевой А. К. «Термодинамические и структурные свойства фаз с тетраэдрическими и треугольными оксоанионами» по актуальности, научной новизне и практической значимости, обоснованности научных положений и выводов, полноте опубликования материала соответствует критериям, установленным п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук а ее автор, Корытцева Анастасия Константиновна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Главный научный сотрудник, руководитель группы «Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных систем» доктор химических наук (специальность – физическая химия), профессор; тел. +7(4932)351679;

Колкер Аркадий Михайлович

E-mail: amk@isc-ras.ru

16.11.2026 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН)

153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1, Тел./факс (4932) 336259 / 336265; E-mail: adm@isc-ras.ru, http://www.isc-ras.ru

Подпись Колкера А.М. заверяю:

Ученый секретарь ИХР РАН к.х.н. Иванов К.В.