

Заключение диссертационного совета Д 212.232.41 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» по диссертации на соискание ученой степени доктора наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 28 июня 2018 г. № 34.06-41-2-14

О присуждении Шугурову Сергею Михайловичу, гражданину РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Термическая устойчивость неорганических ассоциатов в газовой фазе» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия принята к защите 06 марта 2018 г. протокол №34.06-41-2-5, диссертационным советом Д 212.232.41 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Россия, 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9; приказ о создании совета № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Шугуров Сергей Михайлович, 1980 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Термодинамические свойства газообразных солей, на основе оксидов некоторых 3d-элементов» защитил в 2005 году в диссертационном совете Д 212.232.41, созданном на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет». Работает в должности доцента Института химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

Диссертация выполнена на кафедре общей и неорганической химии Института химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

Официальные оппоненты:

Алиханян Андрей Сосович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией физических методов исследования строения и термодинамики ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Курнакова» РАН (г. Москва);

Кудин Лев Семенович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физики ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»;

Чилингаров Норберт Суменович, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник кафедры физической химии т ФГБОУ ВО «Московский государственный университет».

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (г. Санкт-Петербург) в своем положительном заключении, подписанном Свиридовым Сергеем Ивановичем, доктором химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории кремнийорганических соединений и материалов, отметила, что работа Шугурова С.М. «посвящена экспериментальному определению термодинамических свойств газообразных ассоциатов, теоретическому исследованию их строения и возможности предсказания термохимических характеристик неорганических ассоциатов в газовой фазе». Интерпретация результатов выполнена на основе критического анализа всех полученных экспериментальных и расчетных данных. В результате работы впервые предложен метод оценки термохимических характеристик газообразных неорганических ассоциатов различной природы на основе термохимических характеристик составляющих ассоциат компонентов. Метод применим для кислородных, галогенидных, сульфидных и карбидных ассоциатов. Полученные данные и предложенные методы оценки термохимических величин могут быть использованы при создании и производстве жаропрочных и труднолетучих материалов, термобарьерных и огнезащитных

покрытий, разработке эффективных прекурсоров для осаждения из газовой фазы.

По **актуальности** поставленных задач, **научной новизне** и **практической значимости** диссертация отвечает всем требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор Шугуров Сергей Михайлович заслуживает присуждения ему искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия». Соискатель имеет 85 публикаций, в том числе 26 по теме диссертационной работы, из них 24 статьи в отечественных и зарубежных журналах общим объемом 158 печ. стр., и 2 главы в монографиях, включенных в систему цитирования Scopus. По теме работы опубликовано 12 тезисов докладов на международных конференциях. Во всех публикациях, представленных по теме диссертации, вклад автора являлся основным, либо определяющим тему, структуру и основные выводы.

Наиболее значимые публикации (статьи) по теме диссертации:

1. Gunina A.O., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Gaseous vanadium molybdates and tungstates: thermodynamic properties and structures // *Inorg. Chem.*, 2012, V. 51, N 9, P 4918-4924.
2. Lopatin S.I., Panin A.I., Shugurov S.M. Thermodynamic properties and structure of the gaseous VMoO_4 // *Dalton Trans.*, 2013, V. 42, N 4, P 1210-1214.
3. Shugurov S.M., Panin A.I., Lopatin S.I., Emelyanova K.A. Thermodynamic study of gaseous in molybdates by high temperature mass spectrometry // *Rapid Commun. Mass. Spec.*, 2015, V. 29, N 15, P 1559-1564.

На автореферат поступило 6 положительных отзывов от: Садыкова Владислава Александровича, д.х.н., профессора, зав. лабораторией катализаторов глубокого окисления Института катализа им. Г.К. Борескова

СО РАН, Пийр Ирины Вадимовны, д.х.н., доцента, главного научного сотрудника лаборатории керамического материаловедения ФГБУН Института химии Коми научного центра УрО РАН, Бутмана Михаила Федоровича, д.физ.-мат.н., профессора, ректора ФГБОУВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Моталова Владимира Борисовича, к.х.н, профессора, старшего научного сотрудника кафедры физики ФГБОУВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Севастьянова Владимира Георгиевича, д.х.н., профессора, члена-корреспондента РАН, главного научного сотрудника лаборатории химии легких элементов и кластеров ФГБУН Института Общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Симоненко Елизаветы Петровны, д.х.н., ведущего научного сотрудника лаборатории химии легких элементов и кластеров ФГБУН Института Общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Миттовой Ирины Яковлевны, д.х.н., профессора, профессора кафедры материаловедения и индустрии наносистем ФГБОУВО «Воронежский государственный университет».

При положительной оценке диссертационной работы в целом, в отзывах имеются следующие критические замечания:

- Почему диссертант стандартные энтальпии газофазных реакций рассчитывал практически только по 3-ему закону термодинамики, полностью игнорируя второй закон, несмотря на большой температурный интервал исследований? (официальный оппонент Алиханян А.С.)
- Известно, что правомерность применения модели ЖРГО в случаях нежестких молекул не вполне корректна. В связи с этим возникает ряд вопросов, а именно: а) как оценивались погрешности в молекулярных параметрах и, соответственно, в термодинамических функциях; б) как оценивалась погрешность метода ЖРГО для нежестких молекул; в) как учитывалась структурная изомерия при соизмеримых концентрациях изомеров в паре при выборе рекомендуемой энтальпии реакции; г) как

- рассчитывалась общая погрешность в рекомендуемых термодимических величинах? (официальный оппонент Кудин Л.С.)
- При исследовании молибдата бора для генерации кислородных ассоциатов в газовой фазе был использован способ окисления материала камеры кислородом. Однако в этом случае возможно изменение геометрических параметров эффузионной ячейки. Из текста диссертации неясно происходят ли такие изменения и если да, то насколько они отражаются на проводимых измерениях? (официальный оппонент Чилингаров Н.С.)
 - В описании ряда опытов отмечается проявление зависимости от времени соотношения сигналов в масс-спектре. Хотелось бы узнать возможные причины таких зависимостей. Насколько чувствительными были изменения сигналов от времени для констант равновесия? (официальный оппонент Чилингаров Н.С.)
 - Существует ли какая-то интерпретация прямолинейных зависимостей энтальпий атомизации для изокатионных и изоанионных рядов? Почему, например, коэффициент k всегда близок к 1; величина же коэффициента b «свидетельствует о более прочных связях во фторидных ассоциатов, по сравнению с хлоридными»? (официальный оппонент Чилингаров Н.С.)
 - В большинстве случаев расчеты выполнены по «3-ему закону», хотя температурный интервал позволял использовать процедуру «2-го закона». Такие расчеты дают основание для проверки факта установления равновесия в соответствующих реакциях. (официальный оппонент Чилингаров Н.С.)
 - Будут ли справедливы полученные результаты при испарении конструкционных материалов в условиях воздушной атмосферы? Как определить температурные границы интервалов термической устойчивости газообразных ассоциатов? (отзыв ведущей организации)
 - Проводился ли квантово-химический расчет энтальпий исследованных

реакций? Если проводился, то как результаты совпадают с теоретическими? (отзыв ведущей организации)

- Почему для исследования оксидных ассоциатов d-элементов были выбраны газообразные молибдаты и вольфраматы титана и ванадия? (Миттова И.Я.)
- Каков пороговый набор экспериментальных данных, который позволил бы построить геометрические плоскости для фторидных, бромидных и иодидных ассоциатов и получить соответствующие зависимости энтальпий их атомизации? (Миттова И.Я.)
- Каким методом осуществлялся синтез газообразных ассоциатов? Синтезировалась ли заранее твердая фаза некоего заданного состава или исходные вещества загружались непосредственно в камеру Кнудсена? (Севастьянов В.Г.)
- По утверждению автора карбидные ассоциаты не обладают ионной природой. На каком основании зависимость энтальпий атомизации газообразного карбидного ассоциата линейно зависит от энтальпии атомизации «карбидного остатка»? (Садыков В.А.)
- Из автореферата не вполне ясно, как разделялись вклады от различных молекулярных предшественников? Использовались ли кроме методики ионизирующих электронов с низкими надпороговыми энергиями результаты измерений так называемых «кривых эффективности ионизации» и/или математические приемы разделения вкладов? (Бутман М.Ф.)
- Как автор обосновывает применимость и погрешность «гармонической модели» при расчете термодинамических функций и характеристик? (Бутман М.Ф.)

Остальные замечания являются пожеланиями или имеют технический характер. На все критические замечания диссертант дал исчерпывающие ответы.

Обоснование выбора официальных оппонентов и ведущей организации:

официальные оппоненты являются известными специалистами в области высокотемпературной неорганической химии и исследования процессов, проходящих в газовой фазе. Ведущая организация – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН является крупнейшим научным центром РФ в области исследования высокотемпературного поведения простых и сложных оксидных систем, а составитель отзыва Свиридов С.И. являлся научным руководителем двух кандидатских диссертаций, в которых применялся метод высокотемпературной масс-спектрометрии.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- В рамках использованной модели строения неорганических ассоциатов в газовой фазе решена проблема предсказания термической устойчивости ассоциата;
- В результате работы впервые предложен метод оценки термодинамических характеристик газообразных неорганических ассоциатов различной природы на основе термодинамических характеристик составляющих ассоциат компонентов;
- Впервые проведено масс-спектрометрическое и квантово-химическое исследование более 50-и новых ассоциатов в газовой фазе и определены их термодинамические свойства, строение и молекулярные параметры. Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными и расчетными данными;
- Выявлена закономерность изменения суммы разности теплосодержаний реакций газофазного синтеза галогенидных ассоциатов, позволяющая пересчитать имеющиеся в литературе данные к стандартной температуре;
- Установлена зависимость энтальпии атомизации неорганических ассоциатов в газовой фазе от энтальпии атомизации составных частей ассоциата. Для кислородных и хлоридных ассоциатов удалось определить коэффициенты этих зависимостей, что позволяет оценивать энтальпии атомизации и образования не изученных до сих пор ассоциатов с высокой

степенью достоверности.

- Установлены критерии термической устойчивости неорганических ассоциатов в газовой фазе, базирующиеся на различиях кислотно-основных свойств оксидов (галогенидов, сульфидов, карбидов), образующих ассоциат, на основании обобщенной кислотно-основной теории Люкса.

Оценка **достоверности результатов** выявила, что экспериментальные исследования выполнены на современном оборудовании, с применением методологии научных исследований и комплекса разнообразных экспериментальных методов, разработанных в лаборатории высокотемпературной масс-спектрометрии СПбГУ на протяжении более 50 лет, с проведением необходимой калибровки. Представлено сравнение данных с результатами, полученными другими авторами, установлена безусловная **оригинальность** представленных в диссертации результатов. Показана воспроизводимость результатов исследования при проведении эксперимента в различных условиях (материал эффузионной камеры, температура, различный состав конденсированной фазы). Теоретические предсказания термической устойчивости и оцененные термохимические величины подтверждаются полученными экспериментальными данными.

Личный вклад соискателя состоит в постановке задачи, в поиске, анализе и обобщении литературных данных, в выборе объектов исследований, разработке плана исследований, проведении масс-спектрометрического эксперимента, обработке и анализе полученных результатов, апробации полученных результатов. Вклад автора в постановку задач исследований, анализ результатов и их интерпретацию, формулировку выводов, подготовку публикаций, апробацию результатов является определяющим, соискатель непосредственно участвовал в получении исходных данных и проведении научных экспериментов, выполненных в соавторстве.

На заседании 28 июня 2018 года диссертационный совет сделал вывод о том, что диссертация Шугурова С.М. является фундаментальной научно-квалификационной работой, в которой создано новое направление в

неорганической химии, заключающееся в решении проблемы предсказания термической устойчивости неорганических ассоциатов в газовой фазе, и обосновании критериев оценки их термической устойчивости, исходя из оценки стандартных термодинамических характеристик газообразных ассоциатов.

Работа соответствует критериям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, предъявляемым к докторским диссертациям. Диссертационный совет принял решение присудить Шугурову Сергею Михайловичу ученую степень доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвующих в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 18, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель

диссертационного совета

Мурин Игорь Васильевич

Ученый секретарь

диссертационного совета

Бальмаков Михаил Дмитриевич

28.06.2018