

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Гуськова Антона Владимировича
«Термодинамические функции и термическое расширение двойных оксидов лантаноидов
и гафния», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4. – «Физическая химия» (химические науки)

Диссертационная работа А.В.Гуськова направлена на систематическое изучение термодинамических функций тугоплавких и коррозионностойких двойных оксидов гафния и лантаноидов. Для этих целей проанализировано значительное (154) количество оригинальных научных статей. Определены особенности синтеза и аномальных вкладов в теплоемкость и энтропию низкотемпературных магнитных превращений, а также аномалии Шоттки как результата взаимодействия 4f электронов с электрическим полем кристаллической решетки. Для экспериментальных исследований синтезированы и охарактеризованы доступными методами 7 образцов соединений $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ структурного типа пирохлора и 6 образцов $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ структурного типа флюорита с тем же соотношением металлов. Впервые для подготовки исходных растворов использовано взвешивание растворов с найденными *молярными* концентрациями, позволяющее более точно соблюсти стехиометрические соотношения компонентов, чем при объемных методах смешивания. Особое внимание уделено хорошей закристаллизованности образцов с помощью оценок размеров кристаллитов по Шереру и прямого сканирования поверхности посредством электронной микроскопии. Для измерений теплоемкости впервые использовано сочетание релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии, в результате чего изучен температурный интервал от 2 до 1800 К. Полученные результаты позволили рассчитать термодинамические функции, выделить вклады магнитных превращений и аномалий Шоттки в теплоемкости двойных оксидов, и, с учетом энтальпий образования, оценить их устойчивость относительно простых оксидов лантаноидов и гафния что подтверждается данными из литературы по фазовым диаграммам. Показано, что температурные зависимости теплоемкостей отличаются от расчетных, что подтверждает необходимость прямых экспериментальных измерений. В завершении работа дополнена дифракционными измерениями зависимостей кубических решеток двойных оксидов, которые для флюоритов выполнены впервые. Выводы полностью отражают содержание автореферата. По теме диссертации опубликовано 17 статей и 15 тезисов докладов, в которых достаточно полно представлены материалы настоящего исследования.

Выполненная работа представляет термодинамические основы синтеза и разработки высокотемпературных материалов на основе двойных оксидов гафния и лантаноидов в качестве стойких к высокотемпературной коррозии термобарьерных материалов с низкой теплопроводностью, материалов топливных элементов, оптических материалов и др.

При прочтении автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1) Необходимо прояснить в тексте автореферата, в связи с чем молярные концентрации исходных растворов оказались точнее молярных.

2) Стр.9, Табл.1. Непонятно обозначение состава: Состав (± 0.05), мол. % 2HfO_2 . Состав пироксенов $33.3\% \text{Ln}_2\text{O}_3 + 66.7\% \text{HfO}_2$. В Табл.1 указаны значения, определенные из данных химического анализа, и они оказались ~ 50 мол. % HfO_2 . В связи с чем такая возникла такая значительная разница по составу? Отмечу, что параметры решетки, по крайней мере, для гафнатов лантана и неодима $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) соответствуют литературным.

3) Стр.16. Автор пишет: “При высоких температурах следует ожидать распада гафнатов самария, европия и гадолиния, что проявляется в виде образования твердых растворов простых оксидов структурного типа дефектного флюорита”. Что этот за распад? Фазовые диаграммы противоречивы в этих системах.

4) На диаграммах состояния систем $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) показаны переходы типа порядок-беспорядок до области распада на твердый раствор и жидкую фазу (~ 2200 °C). Но концентрации при этом HfO_2 от $\sim 62\%$ до 70% в самариевой и гадолиниевой системе. Можно ли предсказать наличие таких переходов, исходя из исследования образцов $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ путем измерения высокотемпературной теплоемкости.

Указанные вопросы и замечания не снижают значимость диссертационного исследования и не влияют на корректность сформулированных выводов.

Таким образом, считаю, что диссертационная работа «Термодинамические функции и термическое расширение двойных оксидов лантаноидов и гафния» является законченной научно-квалификационной работой, по актуальности, новизне и значимости полученных результатов полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, в редакции от 28.08.2017 г.) и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова».

Российской академии наук» от 11.05.2022 г., а ее автор, Гуськов Антон Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Шляхтина Анна Викторовна

All

30.11.2023

доктор химических наук (1.4.15. – Химия твердого тела),
главный научный сотрудник отдела кинетики и катализа, лаборатории функциональных
нанокомпозитов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный
исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии
наук

Адрес: 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

Тел.: +7 (495) 137-29-51, +7 (495) 939-79-50

e-mails: annashl@inbox.ru; annash@chph.ras.ru

Подпись гнс, дхн ФИЦ ХФ РАН А.В. Шляхтиной заверяю,

Начальник отдела кадров

Кутырина

Кутырина Г.В.

30.11.2023

