

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)

Работа Антона Владимировича Гуськова посвящена исследованию термодинамики двойных оксидов лантаноидов и гафния – перспективных термобарьерных материалов для широко круга высокотемпературных приложений, в том числе для таких критически важных как газотурбинные установки и двигатели. Термодинамическое моделирование для оценки устойчивости таких материалов представляет значительный фундаментальный и практический интерес. Однако для проведения такого моделирования требуются высококачественные данные по термодинамическим функциям соответствующих материалов в широком диапазоне температур, отсутствующие в своём большинстве для гафнатов лантаноидов, исследованных в диссертационной работе. Таким образом её актуальность и своевременность не вызывает сомнений.

Достижение сформулированной автором цели работы требовало решения ряда задач, таких как синтез однофазных образцов с надёжно охарактеризованным составом и структурой, измерение их изобарной теплоёмкости рядом взаимодополняющих методов, получение согласованной температурной зависимости изобарной теплоёмкости в широком диапазоне температур, расчёт термодинамических функций гафнатов лантаноидов, оценка их термодинамической устойчивости по отношению к распаду на простые оксиды и исследование термического расширения.

Нужно отметить, что успешное решение указанных задач и достижение цели работы требовало учёта некоторых осложняющих обстоятельств. Во-первых, двойные оксиды лантаноидов и гафния в зависимости от природы лантаноида могут кристаллизоваться в структуре пирохлора или флюорита. Во-вторых, в изобарную теплоёмкость всех соединений лантаноидов, и гафнаты здесь не исключение, вносят вклад магнитные превращения и расщепление электронных уровней катионов лантаноидов кристаллическим полем, т.е. так называемая аномалия Шоттки, которая в случае соединений лантаноидов проявляет себя в очень широком диапазоне температур. Автором успешно решены указанные проблемы, что является несомненным достоинством работы. Использован целый ряд методов идентификации состава и структуры объектов исследования. Выделен и обсуждён вклад аномалии Шоттки в изобарную теплоёмкость. Проведена оценка магнитного вклада в энтропию исследованных соединений.

В результате получен большой объём ценных термодинамических данных для широкого ряда двойных оксидов лантаноидов и гафния, сделана первая попытка термодинамического анализа устойчивости этих материалов по отношению к распаду на простые оксиды. Показано, что устойчивость гафнатов уменьшается с уменьшением радиуса катиона лантаноида, и при высоких температурах гафнаты самария, европия и гадолия, имеющие при низких температурах структуру пирохлора, должны превращаться в твёрдые растворы флюоритового типа, что качественно согласуется с экспериментальными данными по фазовым диаграммам соответствующих систем.

Важно, что полученные данные могут быть основой практических рекомендаций по получению и использованию исследованных материалов, а также могут быть рекомендованы для включения в термодинамические базы данных и использованы в дальнейшем для моделирования фазовых равновесий. Автореферат написан ясно, строго, в логической и доступной форме. Материалы диссертации освещены в достаточном количестве публикаций.

При прочтении автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1) Автор приводит на рисунке 2 вклад аномалии Шоттки, оцененный им из экспериментальных кривых изобарной теплоёмкости. Не делалась ли попытка оценить с использованием этих результатов энергии электронных уровней катионов лантаноидов? В дальнейшем такую оценку можно было бы сопоставить с результатами спектроскопических исследований.

2) Хотя с автором можно согласиться, что имеются лишь фрагментарные данные по изобарным теплоёмкостям гафнатов лантаноидов, тем не менее, для некоторых из исследованных в работе объектов такие данные в литературе имеются, например $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Проводилось ли сопоставление результатов, полученных в диссертационной работе, с опубликованными ранее другими научными группами? Если да, то каковы результаты такого сопоставления?

3) В автореферате представлены температурные зависимости стандартных энергий Гиббса образования гафнатов лантаноидов от La до Gd, т.е. относящихся к структурному типу пирохлора. Рассчитывали ли аналогичные зависимости для гафнатов со структурой флюорита?

Высказанные вопросы ни в коей мере не влияют на общее хорошее впечатление о работе. На основании представленного автореферата можно заключить, 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.

доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры физической
и неорганической химии
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
620002 г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: Dmitry.Tsvetkov@urfu.ru
тел.: +7 (343) 389-94-94

04 декабря 2023 г.



Цветков Дмитрий Сергеевич

