

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу 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 Гуськова Антона Владимировича относится к области физической химии материалов и напрямую связана с задачами создания новых высокотемпературных коррозионностойких материалов, востребованных в машиностроении, авиастроении, энергетике. Важность решения этих задач для повышения энергоэффективности и экологичности производства определяет **актуальность данной работы**. Объекты исследования – двойные оксиды лантаноидов и гафния – занимают одно из первых мест в ряду материалов наиболее стабильных при высоких температурах и инертных в условиях окислительной атмосферы. Как и большинство оксидных керамических материалов, они имеют низкую теплопроводность и могут служить теплозащитными и термобарьерными материалами для ключевых элементов энергетических установок и двигателей. Подтверждение стабильности и высокотемпературной коррозионной стойкость материалов на их основе требует больших экспериментальных усилий и затрат, существенное сокращение которых возможно при использовании термодинамического моделирования, особенно в труднодостижимых экстремальных условиях. Именно на получении надежных данных, необходимых для разработки термодинамических основ получения новых материалов, направлена данная диссертационная работа. В задачи работы входило экспериментальное определение теплоемкости и поведения материала при нагревании в широком интервале температур, получение данных о термодинамических функциях, энталпиях образованиям, характеристиках термического расширения.

Диссертационная работа Гуськова А.В. изложена в общепринятой форме и содержит введение, обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и обсуждение, выводы, список литературы и два приложения. Работа изложена на 134 страницах, включает 55 рисунков, 18 таблиц и список литературы из 154 наименований. Приложения содержат 34 рисунка и 28 таблиц. Диссертация написана хорошим и понятным языком, читается легко и с интересом.

Литературный обзор, охватывающий вопросы синтеза, структуры и немногочисленных и чаще всего противоречивых данных о термодинамических свойствах рассматриваемых двойных оксидов и фазовых равновесий в соответствующих системах,

подчеркивает необходимость проведения систематических исследований, как параметров термического расширения, так и термодинамических функций и энталпий образования для моделирования фазовых равновесий в экстремальных условиях температур и агрессивных средах для практического использования в качестве защитных и термобарьерных покрытий.

Вторая глава, содержит описание синтеза, методов идентификации образцов, приборной базы, методов измерения теплоемкости и математической обработки полученных данных. Особого внимания заслуживает оригинальная методика синтеза обратным осаждением, позволяющая достичь высокой точности стехиометрии соединений и избежать получения наноразмерных метастабильных фаз, которые мало пригодны для термодинамических исследований. Важно также отметить комплексность исследования и применимость трех взаимодополняющих методов измерений теплоемкости – релаксационной (2-35 К), адиабатической (6-350 К) и дифференциальной сканирующей (310-1800 К) калориметрии.

В третьей главе, содержащей описание полученных результатов и их обсуждение, представлены параметры кристаллической структуры и их термическое поведение, размеры кристаллитов (100-200 нм), доказывающие то, что частицы не являются наноразмерными и не требуют внесения поправок на размерный фактор, экспериментальные данные о теплоемкости. Согласование и сглаживание полученных данных дало возможность рассчитать энталпию, энтропию, энергию Гиббса в интервале температур 2-1800 К. В целом успешно синтезированы и исследованы 7 гафнатаев лантаноидов $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ структурного типа пирохлора и 6 образцов твердых растворов $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{□}2\text{HfO}_2$ со структурой дефектного флюорита.

К наиболее научно значимым и новым результатам относятся.

- Данные о теплоемкости в широком интервале температур, в том числе высокотемпературная теплоемкость, представленная в виде уравнения Майера-Келли,
- Сравнение экспериментальных данных с модельным расчетом из теплоемкостей простых оксидов по Нейману-Коппу, показавшее, что модельный расчет приводит к завышенному результату, и тем самым подчеркнувшим необходимость проведения экспериментальных исследований.
- Анализ поведения теплоемкости в области самых низких температур 0-30 К, в которой при понижении температуры наблюдается рост теплоемкости за счет магнитных превращений во всех изученных веществах, кроме двойных оксидов лантана, европия, туния и лютения, показавший, что наличие магнитного превращения с максимумом около 1 К вносит существенный вклад в энтропию двойных оксидов порядка 11.53 Дж/моль·К.

- Наличие аномалии теплоемкости, связанной с электронами 4f уровня (аномалия Шоттки), которая проявляется в виде дополнительного вклада в теплоемкость во всей области температур. Выполненный диссидентом анализ общего вида аномального вклада Шоттки в области температур 20-350 К показал, что вклад носит индивидуальный характер и определяется электронной структурой иона лантаноида.

- Результаты расчетов температурных зависимостей свободной энергии Гиббса образования гафната лантаноидов $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ структурного типа пирохлора, основанные на измерениях энталпий образования, и показавшие, что устойчивость всех рассматриваемых соединений с повышением температуры и атомной массы лантаноида уменьшается. Этот факт вполне соответствует известным фазовым диаграммам.

- Температурные зависимости параметров кубических решеток соединений $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и твердых растворов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \square 2\text{HfO}_2$ в интервале 300-1300 К, полученные методом высокотемпературной рентгеновской дифракции, и параметры термического расширения двойных оксидов гафния и лантаноидов.

Диссидентом выполнено объемное научное систематическое исследование, имеющее важное фундаментальное и практическое значение, продемонстрированы высокая квалификация и умение использовать комплекс современных методов и анализировать большие объемы экспериментальной информации.

Результаты диссидентационной работы могут быть использованы для **практического применения** двойных оксидов лантаноидов и гафния как высокотемпературных материалов для термобарьерных и коррозионнозащитных материалов, а также твердооксидных топливных элементов, и могут быть включены в базы термодинамических данных для расчета фазовых равновесий и оценки коррозионной стойкости (проблема CMAS). Помимо практической направленности полученные результаты имеют и **фундаментальную значимость**. В первую очередь это относится к особенностям термодинамических соединений лантаноидов и влиянию 4f электронной оболочки на магнитные свойства и аномальное поведение теплоемкости. В целом, описанные в диссидентации основные результаты и выводы вносят вклад в создание фундаментальных представлений о взаимосвязи между составом, структурой и термическими свойствами большого ряда соединений - двойных оксидов лантаноидов и гафния.

Достоверность полученных данных подтверждается тщательным синтезом, идентификацией состава, структуры и морфологии образцов, использовании трех независимых методов калориметрии, калибровки калориметров по рекомендованным стандартам, современным уровнем используемой приборной базы. Математическая

обработка с применением апробированных процедур и обсуждение экспериментальных и расчетных данных проведены грамотно, с учетом современных требований к физико-химическим исследованиям.

Результаты диссертационной работы прошли хорошую апробацию, они опубликованы в 17 печатных работах в ведущих научных журналах, в том числе 4 статьи в журналах первого квартрия Q1, и доложены на 15 научных конференциях.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

По тексту диссертационной работы имеется ряд вопросов и замечаний:

1. В литературе описано довольно большое число различных методов синтеза сложных оксидов. В работе применен метод обратного осаждения и представлены преимущества его использования по сравнению с другими методами. Можно ли объяснить в чем причины этого преимущества и почему при недостаточной температуре синтеза происходит образование наноразмерных флюоритоподобных фаз.
2. В экспериментальных работах (например, Anand V.K., et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 184418-1) при изучении магнитных переходов показано, что величина избыточной энтропии несколько меньше теоретического значения $R\ln 2/\text{моль}$. Вместе с тем в работе использовано именно теоретическое значение. Чем это можно объяснить?
3. Почему в диссертации использовали метод релаксационной калориметрии только до температур 35-40 К, хотя в литературе имеются работы по измерению теплоемкости различных веществ, в том числе диэлектриков, вплоть до комнатной температуры?
4. В работе нет сравнения полученных величин энталпий образования соединений со структурой пирохлора и флюорита из оксидов с имеющимися в литературе экспериментальными и модельными значениями.
5. В обзоре литературы иллюстративный материал вынесен в приложение, что несколько затрудняет чтение работы.
6. В рукописи и автореферате имеется ряд опечаток, а в заглавии раздела 3.14 приведена ссылка из списка литературы, что не принято.

Приведенные замечания носят частный характер, не ставят под сомнение общий высокий уровень работы и достоверность полученных результатов.

Диссертационная работа А.В. Гуськова соответствует паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия по пунктам п.2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и

сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов» и п.12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

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.

Доктор химических наук (специальность 02.00.01 – неорганическая химия), профессор, профессор кафедры химической термодинамики и кинетики Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Зверева Ирина Алексеевна

24 ноября 2023 г.

Контактная информация:

198504, Санкт-Петербург, Петергоф,
Университетский проспект, дом 26.
Институт химии СПбГУ.
Телефон: +7-9043305019
E-почта: irina.zvereva@spbu.ru



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>

Председателю
диссертационного совета
01.4.004.93
академику Еременко И.Л.

Я, Зверева Ирина Алексеевна, согласна выступить официальным оппонентом по диссертации Гуськова Антона Владимировича на тему «Термодинамические функции и термическое расширение двойных оксидов лантаноидов и гафния» по специальности 1.4.4 – физическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук. Согласна на включение моих персональных данных в аттестационное дело и их дальнейшую автоматизированную обработку.

Совместных публикаций по теме диссертации с соискателем не имею.

СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

Фамилия, имя, отчество (последнее при наличии) официального оппонента	Зверева Ирина Александровна
Ученая степень, обладателем которой является официальный оппонент, и наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым им защищена диссертация, дата присуждения ученой степени.	Доктор химических наук (специальность 02.00.01 – неорганическая химия), 2004 г.
Ученое звание, дата присвоения ученого звания	Профессор по кафедре неорганической химии, 2009 г.
Полное наименование организации, являющейся местом работы официального оппонента на момент предоставления им отзыва в диссертационный совет, и занимаемая им в этой организации должность (в случае осуществления официальным оппонентом трудовой деятельности)	Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет». Профессор кафедры химической термодинамики и кинетики Института химии
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none">1. Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Layered Perovskite-Like Titanate $K_2La_2Ti_3O_{10}$ Ultrafine Nanoplatelets. Minich I., Kurnosenko S., Silyukov,O., Kalganov V., Zvereva I. / Russian Journal of Physical Chemistry 2023, 97(6), 1232–1238. DOI: 10.1134/S00360244230600792. Synthesis and Characterization of Inorganic-Organic Derivatives of Layered Perovskite-like Niobate $HSr_2Nb_3O_{10}$ with n-Amines and n-Alcohols. Khramova A.D., Silyukov O.I., Kurnosenko S.A., Malygina E.N., Zvereva I.A. Molecules.2023, 28(12), 4807. https://doi.org/10.3390/molecules281248073. Photocatalytic Activity and Stability of Organically Modified Layered Perovskite-like Titanates $HLnTiO_4$ ($Ln = La, Nd$) in the Reaction of Hydrogen Evolution

from Aqueous Methanol. Kurnosenko S.A., Voytovich V.V., Silyukov O.I., Rodionov I.A., **Zvereva I.A.** Catalysts, 2023, 13(4), 749.
<https://doi.org/10.3390/catal13040749>

3. Influences of Co-Content on the physico-chemical and catalytic properties of perovskite $GdCo_xFe_{1-x}O_3$ in CO hydrogenation. E.M. Borodina, L.V. Yafarova, T.A. Kryuchkova, T.F. Sheshko, A.G. Cherednichenko, **I.A. Zvereva** // Catalysts. 2023. V. 13. № 1. P. 8. <https://doi.org/10.3390/catal13010008>

4. Gd-Co-Fe perovskite mixed oxides as catalysts for dry reforming of methane / T.F. Sheshko, T.A. Kryuchkova, L.V. Yafarova, E.M. Borodina, Y.M. Serov, **I.A.Zvereva**, A.G.Cherednichenko// Sustainable Chemistry and Pharmacy. 2022. V. 30. – P. 100897. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100897>

5. The effect of transition metal substitution in the perovskite-type oxides on the physicochemical properties and the catalytic performance in diesel soot oxidation / L.V. Yafarova, G.V. Mamontov, I.V. Chislova, Silyukov O.I., **Zvereva I.A.** Catalysts. 2021. V. 11. № 10. P. 1256.
<https://doi.org/10.3390/catal11101256>

6. New data on protonation and hydration of perovskite-type layered oxide $KCa_2Nb_3O_{10}$ / L.V. Yafarova, O.I. Silyukov, T.D. Myshkovskaya, I.A. Minich, **I.A. Zvereva** // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2021. – V. 143. – № 1. – P. 87-93.
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-09276-9>

7. The Influence of Fe Substitution in $GdFeO_3$ on Redox and Catalytic Properties / L.V. Yafarova, O.I. Silyukov, T.A. Kryuchkova, T. F. Sheshko, **I. A. Zvereva** // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – V. 94. – № 13. – P. 2679-2684.
<https://doi.org/10.1134/S0036024420130324>

8. Synthesis of organic-inorganic derivatives of perovskite-like layered $HCa_2Nb_3O_{10}$ oxide with monoethanolamine and glycine / O.I. Silyukov, A.D. Khramova, **I.A. Zvereva** // Glass Physics and Chemistry. – 2020. – Vol. 46. – № 3. – P. 256-259.
<https://doi.org/10.1134/S1087659620030128>

9. Isobaric heat capacity and standard thermodynamic properties of cation-ordered layered perovskite-like oxides $NaLnTiO_4$ and $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = H, Na, K; Ln = La, Nd, Gd$) / A.M. Sankovich, T.D. Myshkovskaya, A.V. Markin, N.N. Smirnova, **I.A. Zvereva** // Thermochimica Acta. – 2020. – V. 686. – P. 178533. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178533>

10. Grafting reactions of perovskite-like bismuth titanate $H_2K_{0.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}\cdot H_2O$ with *n*-alcohols: Thermophysical aspects of functional ceramics and surfaces 2019 / I.A. Minich, O.I. Silyukov, A.S. Mazur, **I.A. Zvereva** // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – № 18, Part B. – P. 29373-29381.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.204>

11. Vaporization and thermodynamic properties

- of GdFeO₃ and GdCoO₃ complex oxides / S.I. Lopatin, I.A. Zvereva, I.V. Chislova // Russian Journal of General Chemistry. – 2020. – V. 90. – № 8. – P. 1495-1500. <https://doi.org/10.1134/S1070363220080174>
12. Preparation of porous particles of layered perovskite-like titanate HLaTiO₄ / S.A. Kurnosenko, O.I. Silyukov, I.A. Zvereva // Glass Physics & Chemistry. 2020.V. 46. № 3. P. 272-276. doi.org/10.1134/S1087659620030062
13. Dry reforming of methane over GdFeO₃-based catalysts / T.A. Kryuchkova, T.F. Sheshko, V. V. Kost', I. V. Chislova, L. V. Yafarova, I. A. Zvereva, A. S. Lyado // Petroleum Chemistry. – 2020. – V. 60. – № 9. – P. 1052-1058. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090157>
14. Effect of cobalt in GdFeO₃ catalyst systems on their activity in the dry reforming of methane to synthesis gas / T.A. Kryuchkova, V.V. Kost', T.F. Sheshko, I.V. Chislova, L.V. Yafarova, I.A. Zvereva // Petroleum Chemistry. – 2020. – V. 60. – № 5. – P. 609-615. <https://doi.org/10.1134/S0965544120050059>
15. Sol-gel synthesis and investigation of catalysts on the basis of perovskite-type oxides GdMO₃ (M = Fe, Co) / L.V. Yafarova, I.V. Chislova, I.A. Zvereva, T.A. Kryuchkova, V.V. Kost, T. F. Sheshko // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2019. – V. 92. – № 2. – P. 264-272. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05013-3>

Доктор химических наук, профессор
24 ноября 2023 г



И.А. Зверева

Кафедра химической термодинамики и кинетики
Института химии Санкт-Петербургского государственного университета.
Россия, 198504, Санкт-Петербург, Петергоф,
Университетский проспект, дом 26. Институт химии СПбГУ
Телефон: +7-9043305019
E-пошта: irina.zvereva@spbu.ru



24.11.2023

