

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук
(ИХС РАН)**

199034, Санкт-Петербург
наб. Макарова, д. 2
тел.: (812) 328-07-02
E-mail: jchsran@isc.nw.ru

ИНН 7801019101
КПП 780101001
ОГРН 1037800041399

23.11.2023 № 12205-02/621.5/866

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт
химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук (ИХС РАН),
доктор технических наук

 И.Ю. Кручинина

«___» 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию 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

Диссертационная работа Антона Владимировича Гуськова посвящена изучению термодинамических свойств и термического расширения двойных оксидов гафния и лантаноидов со структурой пирохлора и дефектного флюорита. Эти соединения рассматриваются как компоненты перспективных высокотемпературных материалов. В настоящее время достаточно остро всталася проблема увеличения эффективности турбинных установок для энергетики и авиации, одним из возможных решений которой является увеличение температуры рабочих газов. Используемые в настоящее время высокотемпературные материалы позволяют достигнуть температуру порядка 1200 °C. Применение более жаропрочных покрытий элементов турбин, называемых термобарьерными покрытиями, может позволить существенно увеличить эффективность турбинных установок. Применение новых термически более устойчивых материалов

сдерживается недостатком информации об их свойствах. Результаты, полученные в диссертационной работе, дают возможность оценить стабильность новых материалов с согласованными теплофизическими характеристиками в области температур, недостижимой для количественного эксперимента.

Актуальность диссертационной работы Гуськова А.В. обусловлена необходимостью наличия достоверных термодинамических данных для расчета фазовых равновесий в условиях, недостижимых для прямого эксперимента. Полученные данные являются основой для расчета термохимических характеристик более сложных систем, что в условиях активного развития вычислительного эксперимента особенно актуально.

К несомненным достоинствам диссертации А.В. Гуськова можно отнести отработку методик получения однофазных образцов двойных оксидов гафния и лантаноидов и их тщательную характеристизацию. Сравнение некоторых результатов настоящей работы с литературными данными показало их удовлетворительное согласие. Аккуратная калибровка калориметрических установок с использованием рекомендуемых стандартных веществ и методик позволила получать **достоверные и надежные** результаты, дающие возможность их использования в базах термодинамических данных.

Новизна работы заключается в том, что в диссертации А.В. Гуськова впервые проведено систематическое экспериментальное исследование теплоемкости двойных оксидов гафния – лантаноидов со структурой пирохлора и флюорита. После проведения согласования данных, полученных разными калориметрическими методами, были рассчитаны термодинамические функции в широком температурном диапазоне, имеющие высокую достоверность и позволяющие проводить экстраполяцию в область температур, недостижимых для эксперимента в настоящее время. Термодинамическая оценка вероятности распада фаз со структурой пирохлора на составляющие оксиды выявила зависимости энергии Гиббса реакции диссоциации как от атомного номера лантаноида, так и от температуры. В работе впервые определены температурные зависимости параметров решетки фаз со структурой дефектного флюорита.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы состоит в том, что в ней получен комплекс термодинамических данных и параметров термического расширения сложных оксидов лантаноидов и гафния, который можно рассматривать как составную часть термодинамических основ получения новых высокотемпературных материалов на базе соединений и твердых растворов оксидов лантаноидов и диоксида гафния. В работе выявлены особенности свойств изученных соединений, которые необходимо учитывать при экстраполяции термодинамических величин в область более высоких температур. Проведенная оценка термического расширения в ряду гафнатов

лантаноидов со структурой пирохлора показывает применимость метода Веструма, учитывавшего «лантаноидное сжатие», для расчета решеточной теплоемкости соединений лантаноидов в области высоких температур. Полученные в работе данные могут быть использованы при создании многослойных теплозащитных, и в том числе – термобарьерных, покрытий.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и обсуждения, выводов, списка литературы и 2-х приложений.

Во **Введении** приведено обоснование систематического изучения термодинамических свойств двойных оксидов гафния и лантаноидов, сформулирована цель исследования и сформулированы задачи, которые необходимо решить для достижения цели.

В **первой главе** проанализированы литературные данные по фазовым равновесиям в системах $\text{RE}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$, образованию твердых растворов ($\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$) со структурой дефектного флюорита ($Fm\bar{3}m$) и соединений $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в случае «легких лантаноидов» (La...Tb) со структурой пирохлора ($Fd\bar{3}m$). Рассмотрены особенности, возникающие на температурных зависимостях теплоемкости вследствие магнитных превращений и расщепления уровней f-электронов под действием электрического поля кристалла.

Во **второй главе** описаны метод синтеза, идентификации, методы измерения теплоемкости и термического расширения. Использование автором метода обратного осаждения для синтеза изученных сложных оксидов и методических особенностей, позволило получить оптимальное соотношение металлов в продуктах синтеза. Указанные температурно-временные параметры термической обработки порошкообразных веществ дали возможность получить однофазные образцы с заданной структурой и размером частиц. Идентификация полученных веществ выполнена методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и элементного анализа методом ИСП-АА. Теплоемкость сложных оксидов измерена тремя независимыми методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии. Экспериментальные данные были сглажены с использованием разработанного в лаборатории и опубликованного в литературе программного обеспечения, используемого в отечественных базах термодинамических данных.

В **третьей главе** приведены результаты идентификации образцов и экспериментальные данные по теплоемкости в широком температурном диапазоне. Данные РФА, которые подтвердили их однофазность, и соответствие стехиометрии по результатам элементного анализа. Полученные разными методами величины теплоемкости были согласованы, опираясь на данные адиабатической калориметрии, как наиболее

достоверные. В области самых низких температур на теплоемкости парамагнитных гафнатах лантаноидов выявлены особенности, связанные с магнитным превращением. Диссертант выполнил оценку энтропии магнитных переходов, которая может оказывать заметное влияние на величины функций при стандартных условиях. В области более высоких температур выраженных аномалий, которые могли свидетельствовать о протекании фазовых переходов, не обнаружено. В области низких температур выполнено выделение аномальной электронной теплоемкости (аномалия Шоттки), которая связана с эффектом Штарка. Показано, что температурные зависимости теплоемкости соединений различных лантаноидов существенно разнятся, поскольку они зависят как от природы лантаноидов, так и от структуры кристалла.

В разделе **Выводы** сформулированы важнейшие результаты исследования и сделанные на их основании выводы.

Объем приведенных в диссертации экспериментальных исследований и качество обработки полученных данных производят общее положительное впечатление.

К содержанию рукописи диссертации и автореферата имеются вопросы и некоторые замечания.

1. В обзоре Андриевской, упомянутом в диссертации, приведено, что переход гафната со структурой пирохлора в твердый раствор со структурой дефектного флюорита происходит в области температур 2000 °С и выше. Однако, судя по приведенным в диссертации величинам энергии Гиббса реакции образования пирохлоров Sm-Hf, Eu-Hf, Gd-Hf из простых оксидов в области высоких температур, они становятся термодинамически нестабильными при температурах выше 1500 К (~1200 °С). Нет ли здесь противоречия?
2. В данной диссертационной работе проведена оценка величин энергий Гиббса образования из оксидов соединений со структурой пирохлора, но отсутствуют данные для твердых растворов со структурой флюорита. Между тем эти данные были бы весьма интересны, поскольку, судя по литературе, энталпии образования твердых растворов самых тяжелых лантаноидов могут быть положительными.
3. Автор не включил в данное исследование соединения иттрия, который имеет ионный радиус и свойства близкие к свойствам соединений лантаноидов. С точки зрения экономики соединения иттрия тоже более предпочтительны.
4. В настоящее время значительное количество публикаций посвящено созданию наноразмерных оксидных материалов, имеющих меньшую теплопроводность по

сравнению с традиционными. В диссертационной работе сделан упор на получение веществ с размером частиц более 100 нм. Это следует пояснить.

5. Температурные зависимости параметров решетки пирохлоров и флюоритов имеют несколько разный вид – для пирохлоров линейный, а для флюоритов – квадратичный. Кроме того, для гафната лантана и празеодима в температурной зависимости параметра решетки также есть квадратичный член. Чем это вызвано?
6. В заключительной части диссертации очень кратко рассмотрена применимость модели Веструма, основанной на идее влияния лантаноидного сжатия на теплоемкость соединений лантаноидов, в области высоких температур. Было бы очень желательно дать этот раздел диссертации более подробно, с описанием возможных ошибок теплоемкости, возникающих при определении отношения объемов элементарных ячеек при разных температурах, включая область низких температур.

Указанные замечания не носят принципиальный характер и не ставят под сомнение выводы диссертационной работы, имеющей высокий научный уровень. Диссертация А.В. Гуськова является законченным исследованием, направленным на решение проблем современного материаловедения, связанных с поиском оптимальных путей получения высокотемпературных материалов с улучшенными свойствами. Работа выполнена с использованием современных экспериментальных и расчетных методов исследования, она служит для понимания направленного варьирования физико-химических и функциональных свойств сложных оксидов.

Выбранный диссидентом подход и использованные методы обоснованы и находятся в согласии с современными тенденциями к проведению термодинамических исследований, которые отвечают требованиям к изучению сложных оксидов заданного фазового состава, благодаря чему обеспечена достоверность полученных результатов. Автором выполнен весьма большой объем экспериментов по синтезу и идентификации образцов сложных оксидов лантаноидов, изучению термодинамических свойств и термического расширения, согласования данных, расчету сглаженных значений термодинамических функций и энергии Гиббса реакций образования из оксидов RE_2O_3 и HfO_2 , что подтвердило научную квалификацию автора. По теме диссертации опубликовано 17 статей в журналах из списка ВАК и списка рекомендованных ученым советом ИОНХ РАН (в том числе 4 в журналах первого квартиля) и 15 тезисов докладов. Результаты работ апробированы на профильных международных и российских конференциях. Исследования термодинамических свойств и термического расширения сложных оксидов гафния и лантаноидов с структурой пирохлора и дефектного флюорита были поддержаны из

средств гранта РНФ 18-13-00025 «Физико-химические основы разработки высокотемпературных материалов на базе tantalатов и гафната», а также стипендии Президента Российской Федерации.

Диссертация хорошо оформлена, написана ясным языком и логично построена. Формулировки выводов соответствуют главным достижениям диссертации. Автореферат оформлен достаточно аккуратно, он полностью отражает содержание диссертации и соответствует требованиям ВАК РФ.

Результаты диссертационной работы могут быть помещены в базы термодинамических данных для расчета фазовых равновесий, использованы для дальнейших исследований сложных оксидов лантаноидов в качестве компонентов высокотемпературных материалов, в частности – термобарьерных покрытий и твердооксидных топливных элементов, а также в качестве материала для новых курсов в образовательных учреждениях (МГУ, СПбГУ, ННГУ, НГУ, УрФУ, СПбГПУ, МИРЭА-РТУ, РХТУ, КФУ, ИХС РАН, ИФХЭ РАН, ИМЕТ РАН, ФТИ РАН, ВИАМ, ПХФ и МХ РАН).

Диссертационная работа Гуськова Антона Владимировича 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».

Полученные диссидентом результаты актуальны, оригинальны и достоверны. Они имеют научную и практическую значимость. Положения, выносимые на защиту, и выводы по работе обоснованы, цель диссертации достигнута. По актуальности, научной новизне, достоверности полученных результатов, практической значимости, объему выполненных исследований диссертационная работа полностью соответствует требованиям пп.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №852 и пп.2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 11 мая 2022 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор Гуськов Антон Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Диссертационная работа Гуськова А.В. и отзыв на нее были заслушаны и одобрены на семинаре ИХС РАН 23 ноября 2023 г. (протокол № 16).

Отзыв составили ведущий научный сотрудник Лаборатории кремнийорганических соединений и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, доктор химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия, профессор Лопатин Сергей Игоревич; научный сотрудник Лаборатории высокотемпературной химии гетерогенных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, кандидат химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия Ворожцов Виктор Алексеевич и профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», заведующая Лабораторией высокотемпературной химии гетерогенных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, доктор химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия, академик РАН, профессор Столярова Валентина Леонидовна.

Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Лопатин Сергей Игоревич

Кандидат химических наук, научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Ворожцов Виктор Алексеевич

Доктор химических наук, академик РАН, профессор, заведующая лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Столярова Валентина Леонидовна

«23» ноября 2023 г.

СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

по диссертационной работе Гуськова Антона Владимировича

«Термодинамические функции и термическое расширение двойных оксидов лантаноидов
и гафния», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.4 – физическая химия

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)
Сокращенное название организации в соответствии с уставом	ИХС РАН
Ведомственная принадлежность	НИЦ «Курчатовский институт»
Почтовый адрес организации	199034, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
Веб-сайт	https://www.iscras.ru/
Телефон	+7 (812) 328-07-02
Адрес электронной почты	ichsran@isc.nw.ru
Список основных публикаций работников Института по теме диссертационной работы в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sakharov K.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Vaporization and thermodynamic properties of lanthanum hafnate. // Journal of Alloys and Compounds. 2018. V. 735. P. 2348–2355. doi: 10.1016/J.JALLOCOM.2017.11.319.</p> <p>2. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shilov A.L. Thermodynamic properties of the La₂O₃-HfO₂ system at high temperatures. // Thermochimica Acta. 2018. V. 668. P. 87–95. doi: 10.1016/J.TCA.2018.08.014.</p> <p>3. Shilov A.L., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A. Thermodynamic properties of the Gd₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ system studied by high temperature Knudsen effusion mass spectrometry and optimized using the</p>

Barker lattice theory. // Journal of Alloys and Compounds. 2019. V. 791. P. 1207–1212. doi: 10.1016/J.JALLOCOM.2019.03.182.

4. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Karachevtsev F.N. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the Y_2O_3 - ZrO_2 system studied by KEMS. // Journal of Alloys and Compounds. 2019. V. 794. P. 606–614. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.04.208.

5. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Karachevtsev F.N. Vaporization and thermodynamics of ceramics in the Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 system. // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2019. V. 33. N 19. P. 1537–1546. doi: 10.1002/rcm.8501.

6. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Chislov M.V., Zvereva I.A., Simonenko E.P., Simonenko N.P. Thermodynamic properties of lanthanum, neodymium, gadolinium hafnates ($\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$): Calorimetric and KEMS studies. // Journal of Materials Research. 2019. V. 34. N 19. P. 3326–3336. doi: 10.1557/jmr.2019.206.

7. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Shilov A.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Ceramics based on the Sm_2O_3 - Y_2O_3 and Sm_2O_3 - HfO_2 systems at high temperatures: Thermodynamics and modeling. // Materials Chemistry and Physics. 2020. V. 252. P. 123240. doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123240.

8. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Karachevtsev F.N., Medvedev P.N. Vaporization and thermodynamics of ceramics in the Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 system. // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2020. V. 34. N 8. P. e8693. doi: 10.1002/rcm.8693.

9. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Simonenko E.P., Simonenko N.P. Samarium zirconate: thermodynamics and vaporization at high temperatures. // Materials Today

Communications. 2021. V. 27. P. 102200. doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102200.

10. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Shilov A.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Karachevtsev F.N. Thermodynamics and vaporization of the Sm₂O₃-ZrO₂ system studied by Knudsen effusion mass spectrometry. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2021. V. 156. P. 110156. doi: 10.1016/j.jpcs.2021.110156.

11. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Karachevtsev F.N. Mass spectrometric study of ceramics in the Sm₂O₃-ZrO₂-HfO₂ system at high temperatures. // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2021. V. 35. N 9. P. e9066. doi: 10.1002/rcm.9066.

12. Vorozhtcov V.A., Kirillova S.A., Shilov A.L., Lopatin S.I., Stolyarova V.L. The hafnia-based ceramics containing lanthana or samaria: mass spectrometric study and calculation of the thermodynamic properties at high temperatures. // Materials Today Communications. 2021. V. 29. P. 102952. doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102952.

13. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Karachevtsev F.N. High temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties in the Sm₂O₃-ZrO₂-HfO₂ system. // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2022. V. 36. N 7. P. e9238. doi: 10.1002/rcm.9238.

14. Kablov E.N., Shilov A.L., Stolyarova V.L., Karachevtsev F.N., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Vorozhtcov V.A. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the Gd₂O₃-ZrO₂ and Gd₂O₃-HfO₂ systems studied by KEMS. // Journal of Alloys and Compounds. 2022. V. 908. P. 164575. doi: 10.1016/j.jallcom.2022.164575.

15. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Kirillova S.A., Lopatin S.I., Shilov A.L. Thermodynamic properties of quaternary systems based on hafnia: a high-temperature

mass spectrometric study and modeling. //
Russian Chemical Bulletin. 2023. V. 72. N 1. P.
148–157. doi: 10.1007/s11172-023-3719-z.

Ученый секретарь ИХС РАН, к.х.н.

Деркачева Е.С.

Подпись Деркачевой Е.
удостоверяю



О.В. Круглова