

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)

Рукопись изложена на 197 страницах, включая 55 рисунков, 18 таблиц и списка цитируемой литературы из 154 наименований.

Содержание работы представлено в форме: введения, обзора литературы, экспериментальной части, собственных экспериментальных результатов и их обсуждения, выводов и двух приложений.

Начало систематических исследований жаропрочных сплавов приходится на конец 1930-х годов - периода, связанного с появлением реактивной авиации и газотурбинных двигателей. Довольно-таки быстро был достигнут температурный предел в использовании жаропрочных металлических сплавов на основе никеля при создании подобной продукции. Поэтому в связи с растущим спросом на более эффективные двигатели, работающие при более высоких температурах, с большей долговечностью возникла острая необходимость в разработки жаростойких и теплозащитных покрытий. Основные требования к эффективным покрытиям это: высокая температура плавления; отсутствие фазовых превращений в интервале рабочих температур; низкая теплопроводность; химическая инертность; тепловое расширение должно быть близко к высокотемпературному металлическому сплаву; а также необходима хорошая адгезия. Эти требования серьезно ограничивают количество материалов, которые можно использовать, при этом оксидные керамические материалы обычно способны удовлетворять требуемым свойствам. За последние 20 лет увеличение температуры рабочего газа составило примерно 280°C. Начальные температуры газа в энергетических газовых турбинах ведущих фирм сейчас достигают 960 -1060°C, а в турбинах самолетов 1300°C и более. При температурах выше 1300°C весьма перспективными термобарьерными и коррозионностойкими покрытиями лопаток турбин могут быть материалы на основе цирконатов и гафнатов редкоземельных металлов со структурой пирохлора, которые характеризуются высокой термоустойчивостью с низкой удельной теплопроводностью. К сожалению, необходимый набор термодинамических и термофизических данных этих соединений для их использования в качестве термобарьерных и коррозионностойких покрытий отсутствует. Отсюда понятен интерес исследователей и автора рассматриваемой работе к изучению основных термодинамических функций двойных оксидов лантаноидов и гафния.

Интерес к исследованию термодинамических характеристик сложных оксидов лантаноидов и гафния вызван не только решением сложных практических и технических проблем. Изучение термодинамических и различных термических характеристик неорганических соединений принадлежит к числу фундаментальных

задач химии, решение которых представляется главным условием развития теории химической связи. Весьма важным является и создание экспериментальной базы термодинамических характеристик химических соединений, без которой невозможно проводить точные расчеты химических равновесий многокомпонентных систем при разработке современных технологических процессов. В частности, без знаний термодинамических характеристик двойных оксидов лантаноидов и гафния, таких как стандартные энталпии образования, теплоемкости, энтропии в широком интервале температур невозможно разработать термобарьерные и химически стойкие защитные покрытия лопаток турбин с требуемыми тепловыми и механическими характеристиками. В связи со сказанным тема работы Гуськова А.В. «Термодинамические функции и термическое расширение двойных оксидов лантаноидов и гафния» представляется **актуальной, своевременной и научно значимой**. Актуальность и значимость работы подтверждается и тем, что исследования были поддержаны грантами Российского научного фонда № 18-13-00025, № 18-13-00025П и стипендией Президента Российской Федерации.

Диссертационная работа может быть охарактеризована как чисто экспериментальная. Для решения поставленных задач, автором были использованы, главным образом, методы калориметрии и рентгеновской высокотемпературной дифракции, а для решения некоторых частных задач методы РФА, электронной микроскопии и химического анализа.

Во введении обозначена актуальность диссертационной работы, ее новизна, область практического применения; сформулированы цель и задачи исследования, перечислены объекты изучения. Указан вклад автора в выполненную работу.

Первая глава диссертационной работы (**Обзор литературы**) посвящена анализу известных данных по фазовым равновесиям в системах $\text{Re}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$. В сжатой форме, но достаточно убедительно показано, что публикации по термодинамическим характеристикам твердых растворов типа дефектного флюорита и кристаллических соединений $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_4$ со структурой пирохлора малочисленны. Имеющиеся литературные данные по теплоемкостям, энталпиям образования сложных оксидов противоречивы, требуют не проверки и уточнений, а новых исследований на более высоком уровне. Наиболее интересная часть обзора литературы связана с анализом аномального температурного поведения теплоемкости у соединений лантаноидов, которое определяется электронной конфигурацией их ионов. Рассмотрены особенности поведения теплоемкости соединений лантаноидов, связанные с существованием аномалий за счет магнитных фазовых переходов и взаимодействия 4f электронов с электрическим полем кристалла.

Во второй главе диссертационной работы (**Экспериментальная часть**) подробно описан синтез двойных оксидов состава $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{:}2\text{HfO}_2$ методом «обратного» осаждения; и их идентификации методами рентгенофазового, элементного (оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанный плазмой) анализов и электронной микроскопии. Определенное место в этом разделе удалено описанию методик измерения теплоемкостей синтезированных образцов

двойных оксидов – релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрией. Кратко рассмотрены достоинства и недостатки каждого метода. Несколько фраз уделено вопросам математической обработки результатов измерения теплоемкости. Автором работы отмечено, что при согласовании результатов, полученных различными методами, приоритет отдавали данным, полученным методом адиабатической калориметрии.

Третья, основная глава диссертационной работы (**Результаты и обсуждение**), содержит достаточно подробное описание экспериментальной работы по измерению изобарной теплоемкости, термического расширения образцов двойных оксидов, результатов выполненных исследований и их обсуждение.

Научная новизна диссертационной работы не вызывает сомнений. Гуськов А.В. впервые выполнил комплексное калориметрическое исследование тринадцати двойных оксидов лантаноидов и гафния тремя независимыми методами. Автором получены хорошо согласованные температурные зависимости теплоемкости в интервале температур 2-1800 К. Показано, что в области 2-15 К температурные зависимости молярной теплоемкости связаны с магнитными превращениями и носят индивидуальный характер и определяются строением 4f электронной оболочки иона Ln^{3+} . Отсутствие неспаренных электронов у гафната лантана и твердого раствора $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ сопровождается отсутствием у них магнитных превращений и монотонным уменьшением теплоемкости с падением температуры. Весьма интересные результаты получены диссидентом при калориметрическом исследовании гафната гадолиния, установлено, что с понижением температуры в области 10-2 К наблюдается более интенсивный рост теплоемкости по сравнению с другими соединениями оксида гафния. В литературе эта картина объясняется суперпозицией магнитного превращения и аномалии Шоттки, автор работы придерживается аналогичного взгляда. Заслуживают внимания результаты исследования теплоемкостей твердых растворов $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot \text{HfO}_2$ и $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot \text{HfO}_2$ в области «самых» низких температур. По данным диссидентата теплоемкость этих твердых растворов в области 5-8 К выше теплоемкости $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot \text{HfO}_2$, что указывает на наличие у них заметного низкотемпературного вклада аномалии Шоттки. Из наиболее интересных результатов, приведенных в рассматриваемой работе, следует отметить низкотемпературное поведение теплоемкости твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot \text{HfO}_2$. Функция температурной зависимости теплоемкости в области 2-10 К не имеет минимума и с ростом температуры ее значение резко увеличивается, что говорит, по мнению А.В. Гуськова, о существовании заметного вклада аномалии Шоттки.

Значительное место в работе уделено установлению общего вида температурных зависимостей аномалий Шоттки двойных оксидов в интервале 20-350 К. Теплоемкость, связанная с аномалией Шоттки, рассчитывалась как разница значений экспериментально найденной теплоемкости и оценки решеточной теплоемкости. Диссидентом получены неординарные результаты, которые в дальнейшем могут служить экспериментальной базой для детального описания строения и кристаллической структуры двойных оксидов лантаноидов и гафния.

Большой массив экспериментальных данных по значениям молярной теплоемкости, найденный тремя независимыми калориметрическими методами, был «сглажен», согласован друг с другом в области 2-1800К и использован для расчета термодинамических функций, которые представлены в работе в табличном и аналитическом видах. Здесь следует подчеркнуть, что полученные зависимости молярной теплоемкости от температуры однозначно показали отсутствие структурных фазовых переходов у всех исследованных образцов сложных оксидов. Аналогичный результат докторант получил и при исследовании температурных зависимостей параметров решеток двойных оксидов лантаноидов и гафния. Все эти результаты чрезвычайно важны при разработке технологий получения теплозащитных покрытий лопаток турбин, работающих при высоких температурах.

Можно отметить и приведенные в работе данные по температурной зависимости энергий Гиббса образования гафната лантаноидов из простых оксидов.

Практически все исследования, выполненные и приведенные в работе А.В. Гуськова, могут быть использованы для разработки новых термобарьерных покрытий, а полученные термодинамические характеристики рекомендованы для внесения в базы термодинамических данных.

Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов не вызывает сомнений, обусловлена большим объемом экспериментальных и расчетных исследований, использованием современного оборудования, применением комплексного подхода – измерения изобарной теплоемкости методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрий.

Работа в целом производит впечатление **законченного, фундаментального исследования**, выполненного на высоком современном научном уровне и, несомненно, имеет хорошие прикладные перспективы.

По докторантской работе имеются ряд замечаний и вопросов частного характера.

1. По мнению оппонента, обзор литературы (11 стр.) и экспериментальная часть (5 стр.) представлены в очень кратком виде. Почему этих разделах не в должном объеме рассмотрены известные термодинамические характеристики оксидов лантаноидов, гафния, двойных оксидов этих соединений? В чисто информативном виде представлены работы по исследованию теплоемкостей сложных оксидов. Например, интересной работе по исследованию физических свойств гафната тербия в области 1.8-300 К удалено в работе всего пять строк. В рукописи, в экспериментальной части хотелось бы видеть более подробное описание методов калориметрии и их возможностей, по крайней мере, релаксационного и адиабатического методов.

2. В тексте встречаются досадные опечатки, ошибочное написание формул (стр.63, 102, 134). Текст рукописи перегружен большим числом объемных таблиц (табл.3, 4, 5 и т.д.).

3. При интерпретации своих экспериментальных данных автор нередко обращается к работам Веструма, анализ которых, по мнению оппонента, в работе удалено недостаточно внимания.

Большинство отмеченных замечаний носит рекомендательный, дискуссионный характер, не ставит под сомнение достоверность результатов и корректность выводов и не снижает общей высокой оценки работы. Диссертационная работа демонстрирует высокую квалификацию и научный профессионализм автора. Опубликованные автором работы (17 статей) по теме диссертации и автореферат правильно и достаточно полно передают ее содержание. Результаты исследований прошли апробацию на научных форумах Российского и международного уровня.

Таким образом, считаю, что диссертация Гуськова Антона Владимировича «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 п.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции) 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 11.05.2022 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4.- Физическая химия (Химические науки).

Алиханян Андрей Сосович

доктор химических наук (02.00.04-физическая химия), профессор

Заведующий лабораторией физических методов исследования
строения и термодинамики неорганических соединений

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д.31
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской Академии Наук

Тел.: 8(495)952 07 87, 8(495) 775 65 85 доб. 424, 188

Эл.почта: info@igic.ras.ru, aikhhan@igic.ras.ru



28.11.2013 г.

Председателю
диссертационного совета
01.4.004.93
академику Еременко И.Л.

Я, Алиханян Андрей Сосович, согласен 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. Согласен 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	Алиханян Андрей Сосович
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, 02.00.04 физическая химия, 2005 г.
Ученое звание, дата присвоения ученого звания	Профессор, 2007
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)	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)» Заведующий лабораторией
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	См. список

Доктор химических наук, профессор

« 28 » ноября 2023

А.С. Алиханян

Лаборатория физических методов исследования
строения и термодинамики неорганических соединений
ИОНХ РАН

119991, Москва, Ленинский пр., 31
тел. (495)775-65-85, доб.424, 188
alikhan@igic.ras.ru



Список трудов
Алиханяна Андрея Сосовича, гл. науч. сотр., докт.хим.наук.

№	Авторы (Фамилия И.О.)	Название статьи, патента, монографии, учебного пособия, диссертации и т.д.	Название журната, научного мероприятия	Квартиль журнала по базе Scimago Journal Rank	Полные выходные данные (год, том, номер, страницы)	DOI (цифровой идентификатор), ISBN
1	N. A. Gribchenkova, A. S. Alikhanyan	Thermodynamics of the heterogeneous equilibria in the In_2O_3 - ZnO system by Knudsen effusion mass spectrometry	Journal of Alloys and Compounds	Q1	2019. V. 778, P. 77–82.	https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.136
2	A. S. Smirnov, N. A. Gribchenkova, A. S. Alikhanyan	. Vaporization thermodynamics of the In_2O_3 by Knudsen effusion mass spectrometry. The standard enthalpy of formation of $\text{In}_2\text{O}(\text{g})$	Rapid Communications in Mass Spectrometry.	Q2	V. 35, № 15, 2021. – P. e9127	https://doi.org/10.1002/rfcm.9127
3	И.П. Малкера, Д.Б. Каюмова, Е.В. Белова, М.А. Шмелев, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко, А.С. Алиханян	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИПЕРТОРБЕНЗОАТОВ СЕРЕБРА $\text{C}_6\text{F}_5\text{COOAg} \cdot 0.5\text{C}_6\text{F}_5\text{COONH}_4$ $\text{C}_6\text{F}_5\text{COOAg}$	Координационная химия	Q3	2022, Т. 48, № 2, стр. 93-97	https://doi.org/10.31857/S0132344X22020050
4	И.П. Малкера, Д.Б. Каюмова, Е.В. Белова, М.А. Шмелев, А.А. Сидоров, А.С. Алиханян	СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕНТАФТОРБЕНЗОАТА ЦИНКА $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_4(\text{Py})_4]$	Координационная химия	Q3	2022, Т. 48, № 10, стр. 590-597	https://doi.org/10.31857/S0132344X22100048
5	D.B. Kayumova, D.S. Tereshchenko, T.B. Shatalova, E.Kh. Lermontova, A.I. Boltalin, I.V. Morozov, I.P. Malkerova, A.S. Alikhanyan	Thermal Behavior of the Heteroligand (μ_3 -Fluoro) hexakis(μ_2 -trifluoroacetato) tris(pyridine)tricobaltate(II) Tetramethylammonium Complex ($\text{NMe}_4\right)[\text{Co}_3\text{F}(\text{TFA})_6(\text{Py})_3]$	Russian Journal of Coordination Chemistry	Q3	2022, Vol. 48, No. 12, pp. 870–876	https://doi.org/10.1134/S1070328422700026

6	М.И. Никитин, А.С. Алиханян	ТЕРМОХИМИЯ ФТОРИДОВ ИРИДИЯ	Ж.неорган.химии	Q3	2022, Т.67, № 11, С.1606-1614	DOI: 10.31857/S0044457X22100476
7	А. S. Smirnov N. A. Gribchenkova A. S. Alikhanyan	Thermodynamics of heterogeneous equilibria in the In-In ₂ O ₃ system using Knudsen effusion mass spectrometry	Rapid Commun. Mass Spectrom.	Q2	2022, V. 36(6), e9248	DOI: 10.1002/rcm.9248
8	М. И. Никитин, Г. Смирчков, А. С. Алиханян,	ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНОГО ФТОРИДА НИТРИЛА FNO ₂	Ж.неорган.химии	Q3	2023. Т.68. №10. С.1473-1477	DOI: 10.31857/S0044457X23600676
9	Nina I. Giricheva, Valery V. Sliznev, Andrey S. Alikhanyan	Molecular Structure of Gaseous Oxopivalate Co(II): Electronic States of Various Multiplicities	Int. J. Mol. Sci	Q1	2023. 24(17). 13224	https://doi.org/10.3390/ijms241713224

28.11.2023 
Алиханян А.С.

