

«УТВЕРЖДАЮ»:

зам. директора
ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН,
Чл.-корр. РАН, д.х.н. К.Ю. Жижин

«26»

октябрь

2023 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «Термодинамические функции и термическое расширение двойных оксидов лантаноидов и гафния» выполнена в Лаборатории термического анализа и калориметрии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации соискатель Гуськов Антон Владимирович работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в должности младшего научного сотрудника с сентября 2018 года по сентябрь 2019 года в должности старшего лаборанта-исследователя, а с сентября 2019 по настоящее время в должности младшего научного сотрудника.

Научный руководитель – доктор химических наук Гавричев Константин Сергеевич, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и

неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, заведующий Лабораторией термического анализа и калориметрии.

Оценка выполненной соискателем работы.

В рамках диссертационной работы Гуськовым Антоном Владимировичем выполнен большой объем работ по изучению термодинамических свойств гафнатаов редкоземельных элементов(РЗЭ) общей формулой $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Полученные соединения являются материалами, которые могут быть использованы в качестве термобарьерных покрытий для защиты ответственных деталей энергетических газотурбинных установок и двигателей. Данная тема весьма актуальна в настоящее время. Основное внимание исследователей направлено на поиск новых материалов, которые наравне с высокой термической устойчивостью будут обладать химической стойкостью, а также иметь низкий коэффициент термического расширения(КТР) и низкую теплопроводность. Гафнатаы РЗЭ являются одними из возможных кандидатов на эту роль, поэтому всестороннее изучение свойств необходимо для их дальнейшего применения. Работа соискателя состоит из трех разделов. Первый раздел содержит информацию о фазовых равновесиях в двойных оксидных системах, об особенностях строения гафнатаов РЗЭ, и сведения об изучении термодинамических характеристик. Во втором разделе представлена информация о синтезе соединений $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и твердых растворов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, исследовании теплоемкости в широком интервале температур, особенностях математической обработки данных по теплоемкости, а также определении КТР методом высокотемпературной рентгеновской дифракции. В третьем разделе приведены результаты исследований 7 индивидуальных соединений и 6 твердых растворов. Полученные в работе результаты позволили сделать выводы о высокой термической устойчивости гафнатаов РЗЭ и отсутствии структурных фазовых превращений в исследуемой области температур. Полученные

данные свидетельствуют о перспективности использования двойных оксидов лантаноидов и гафния при создании новых высокотемпературных материалов.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Автор работы принимал участие в постановке цели и задач диссертационной работы; в проведении синтеза образцов и их идентификации; в исследованиях методом электронной микроскопии; в выполнении измерений методом релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии; в согласовании величин теплоемкости, полученных различными калориметрическими методами; сглаживании полученных данных по теплоемкости и расчете термодинамических функций; оценке энтропийного вклада низкотемпературных превращений; выделении аномального вклада Шоттки в измеренную теплоемкость, расчете энергии Гиббса образования гафнатов лантаноидов из простых оксидов и участия в расчетах параметров кубических ячеек при высокотемпературных рентгеновских исследованиях. Автор принимал участие в анализе и обсуждении результатов работы, подготовке статей к публикации, а также подготовке тезисов и представлении полученных результатов на конференциях.

Степень достоверности результатов исследования.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена использованием апробированных методов синтеза однофазных образцов сложных оксидов с заданной структурой; современных методов исследования состава, морфологии и структуры образцов (элементный и рентгенофазовый анализы, электронная микроскопия); трех независимых калориметрических методов (релаксационная, адиабатическая и дифференциальная сканирующая калориметрия); калибровки калориметров с применением рекомендованных стандартов и расчетных

процедур с использованием апробированного ранее программного обеспечения.

Новизна и практическая значимость исследования.

Впервые систематически измерены величины изобарной теплоемкости 7 соединений структурного типа пирохлора $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) и 6 стехиометрических твердых растворов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) методами релаксационной (2 – 35 K), адиабатической (6 – 340 K) и дифференциальной сканирующей калориметрии (320 – 1800 K).

Проведена оценка различных вкладов (магнитный, электронный) в изобарную теплоемкость соединений и твердых растворов для корректного расчета энтропии и корректной экстраполяции теплоемкости в область самых высоких температур.

Выполнены расчеты энергии Гиббса образования гафната лантаноидов из простых оксидов и оценены их высокотемпературной устойчивости.

Уточнены температурные зависимости параметров кубических решеток гафната лантаноидов $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) и впервые определены для $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и твердых растворов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$).

Получен массив данных, необходимых для оценки термической и химической стабильности новых высокотемпературных материалов, который может быть использован для моделирования фазовых равновесий с участием изученных веществ. Подтверждено отсутствие структурных превращений у данных веществ в широком температурном диапазоне.

Ценность научных работ соискателя состоит в систематическом исследовании термодинамических характеристик гафната РЗЭ в широком интервале температур, что позволяет охарактеризовать их принадлежность к группе высокотемпературных материалов, обладающих стабильностью в широком температурном интервале. Для практического применения стоит

учитывать возможный распад соединений со структурой пирохлора в твердый раствор со структурой флюорита. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования двойных оксидов лантаноидов и гафния при создании новых высокотемпературных материалов. Они могут быть рекомендованы для включения в базы термодинамических данных и использованы для моделирования фазовых равновесий.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Гуськова Антона Владимировича соответствует паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия

П2. 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.

П12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Основные результаты работы опубликованы в 32 печатных работах, в том числе в 17 статьях в научных журналах, входящих в перечень изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций, представленных для защиты в диссертационные советы ИОНХ РАН и 15 тезисах докладов всероссийских и международных конференций.

Основные публикации:

1. Гуськов, В.Н. Низкотемпературная теплоемкость гафната лантана / Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Тюрин А.В., Гавричев К.С. // Ж. неорган. химии. -2019- Т.64- С. 1210-1214.

2. Guskov, V.N. Heat capacity and thermal expansion of neodymium hafnate ceramics / Guskov V.N., Gagarin P.G., Guskov A.V., Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Gavrichev K.S. // Ceram. Int.- 2019.- V. 45.- P. 20733-20737.
3. Guskov, V.N. Thermal expansion and thermodynamic properties of gadolinium hafnate ceramics / Guskov V.N., Tyurin A.V., Guskov A.V., Gagarin P.G., Khoroshilov A.V., Gavrichev K.S. // Ceram. Int. 46 (2020) 12822-12827.
4. Гуськов, А.В. Термодинамические функции гафната тербия / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Тюрин А.В., Хорошилов А.В., Гавричев К.С. // Журн. неорган. химии – 2021. -Т. 66. - С. 760 – 766.
5. Гуськов, А.В. Теплоемкость и термодинамические функции твердого раствора $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Тюрин А.В., Гавричев К.С. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. -2021.- Т. 498, С. 83-87.
6. Гуськов, А.В. Теплоемкость и термическое расширение гафната тербия / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Хорошилов А.В., Гавричев К.С. // Неорган. Материалы. - 2021. - Т. 57. - С.745-748.
7. Guskov, A.V. Thermal properties of solid solutions $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$, Ho , Er , Tm , Yb , Lu) at 300 – 1300 K / Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N., Khoroshilov A.V., Gavrichev K.S. // Ceram. Int.- 2021.- V. 47.- P. 28004 – 28007.
8. Гуськов, А.В. Теплоемкость и термическое расширение гафната лантана / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Хорошилов А.В., Гавричев К.С. // Журн. неорган. химии. - 2021. - Т. 66.- С. 907-910.
9. Гуськов, А.В. Термодинамические свойства $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ / Гуськов А.В., Гагарин П. Г., Гуськов В. Н., Тюрин А. В., Гавричев К. С. // Журн. неорган. химии.- 2021.- Т.60.- С. 1512-1518.
10. Гуськов, А. В. Теплоемкость и термическое расширение гафната самария / Гуськов А. В., Гагарин П. Г., Гуськов В. Н., Хорошилов А. В., Гавричев К. С. // Неорган. материалы.- 2021.- Т. 57.- С. 1073-1077.
11. Гуськов, А.В. Термическое расширение и термодинамические функции гафната европия при 298 – 1300 К / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Хорошилов А.В., Гавричев К.С. // Журн. неорган. химии.-2021.- Т.66.- С. 1593 – 1596.
12. Гуськов, А.В. Термодинамические функции твердого $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ и аномалия Шоттки / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Тюрин А.В., Гавричев К.С. // Журн. физ. химии. - 2022.- Т.- 96.-С. 1230-11239.

13. Гуськов, А.В. Термодинамические свойства $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в области низких температур / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Тюрин А.В., Гавричев К.С. // Журн. неорган. химии.- 2022.- Т.67.- С. 208-215.
14. Гуськов, А.В. Теплоемкость и термическое расширение гафната празеодима / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Хорошилов А.В., Гавричев К.С. // Неорган. Материалы. - 2022.- Т. 58.- С. 181.-
15. Гуськов А.В., Термодинамические функции гафната европия при 0 – 1300 К и аномалия Шоттки / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Тюрин А.В., Гавричев К.С. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах.- 2022.- Т.502.- С. 60-65.
16. Bajenova, I.A. Experimental determination of the enthalpy of formation of the pyrochlore rare-earth hafnates. / Bajenova I.A., Guskov A.V., Gagarin P.G., Khvan A.V., Gavrichew K.S.// J. Am. Ceram. Soc. 2023.- V. 106.- P. 3777–3791..
17. Гуськов, А.В. Теплоемкость и термодинамические функции твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Хорошилов А.В., Гавричев К.С. //Журн. неорган. химии.- 2023.- Т. 68. - С.1599-1606.

Таким образом, диссертация Гуськова Антона Владимировича является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача для физической химии – определение надежных термодинамических данных, необходимых для разработки термодинамических основ получения новых высокотемпературных материалов на базе соединений и твердых растворов оксидов лантаноидов и диоксида гафния.

Диссертационная работа Гуськова А.В. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 и пп. 2.1-2.5 «Положение о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии

наук» от 11 мая 2022 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертационная работа «Термодинамические функции и термическое расширение двойных оксидов лантаноидов и гафния» Гуськова Антона Владимировича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Заключение принято на расширенного коллоквиума лаборатории «Термического анализа и калориметрии» ИОНХ РАН от 25 октября 2023 г. Присутствовало на заседании 11 человек, из них докторов химических наук – 3, кандидатов химических наук – 5.

Результаты голосования: «за» - 11 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел.

Протокол №3 коллоквиума лаборатории термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова от 25 октября 2023 года.

Заведующий лабораторией

д.х.н.



Гавричев К.С.