

УТВЕРЖДАЮ  
Первый проректор  
Проккопов Н.И.

ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»

\_\_\_\_\_ 2018 года



### Отзыв

ведущей организации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования "Московский технологический университет"  
о диссертационной работе Сахарова Константина Андреевича на тему:  
«Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных тугоплавких оксидов состава  
 $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ »,  
представленной к защите на соискание учёной степени кандидата  
химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия в  
диссертационный совет Д002.021.01 на базе Федерального государственного  
учреждения науки «Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» (ИОНХ РАН)

Диссертационная работа Сахарова К.А. посвящена синтезу оксидов состава  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ , выявлению закономерностей, определяющих строение соединений, а также исследованию материалов на их основе. Подобные соединения со структурой пирохлора вызывают большой интерес как материалы термобарьерных покрытий. Получение данных соединений в высокодисперсном состоянии позволяет существенно снизить температуру изготовления на их основе функциональной и конструкционной керамики. В качестве метода синтеза прекурсоров для получения керамических материалов выбран гликоль-цитратный метод. Изучение закономерностей образования высокодисперсных сложных оксидов и установление взаимосвязей между их составом, строением и физико-химическими свойствами имеет большой научный и прикладной интерес. Автор убедительно показал актуальность научного направления, в рамках которого выполнена данная работа.

Для предсказания полезных свойств высокодисперсных оксидов со структурой пироклора необходимо накопление экспериментального и теоретического материала. Для исследований диссертантом были выбраны сложные оксиды  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ , где  $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ). Цель работы сформулирована как разработка методик гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных оксидов  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  и выявление закономерностей, связывающих химический состав соединений с их кристаллической структурой, изучение процесса укрупнения частиц при термической обработке, а также получение и исследование материалов на их основе. Она в целом отражает общее направление работы и конкретизирует выбор объектов исследования.

Задачи, поставленные для достижения указанной цели, сформулированы как изучение влияния на свойства продуктов соотношений органических компонентов, окислителя и восстановителя, а также условия термической обработки, изучение параметров фазового превращения флюорит–пироклор, изучение особенностей парообразования синтезированной  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ , получение методом спекания в электрическом поле и исследование керамических материалов на основе полученных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

Для решения поставленных задач использованы такие методы исследования, как термический (ДСК/ТГА/ДТА) и рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия, электронная микроскопия. Изучение особенностей парообразования осуществлялось эффузионным методом Кнудсена; ЛКТР определялся dilatометрически.

Поставленные в работе задачи требовали от исследователя глубокого изучения теории в области неорганической и физической химии, а также практических навыков синтеза и исследования сложных оксидов. Можно отметить, что К.А. Сахаров успешно справился с этими задачами.

Диссертационная работа представлена в традиционной форме и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, 4 глав результатов и обсуждения, выводов, списка литературы (181 наименование). Диссертационная работа изложена на 150 страницах, иллюстрирована 81 рисунком и содержит 20 таблиц. Оформление диссертации в целом соответствует предъявляемым требованиям.

Во **введении** рассмотрено современное состояние проблемы, дано обоснование актуальности темы диссертационного проекта.

В **литературном обзоре** (глава 1) приведен наукометрический анализ тематики, обсуждены особенности кристаллохимии флюоритоподобных фаз и соединений со структурой пироклора, рассмотрены фазовые диаграммы и

превращения цирконатов и гафнатов лантанидов. Особое внимание уделено цирконатам и гафнатам лантана и гадолия. Описаны методы синтеза высокодисперсных цирконатов и гафнатов редкоземельных элементов, рассмотрены особенности гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных оксидов металлов, в том числе со структурой пирохлора, обсуждены потенциальные области применения высокодисперсных цирконатов и гафнатов лантана и гадолия. Сделано краткое обобщение выявленных в ходе анализа литературных данных проблем.

**Экспериментальная часть** работы (глава 2) включает описание исходных веществ, методик синтеза сложных оксидов и методов исследования.

**Глава 3** посвящена изучению влияния состава реакционной смеси на свойства и процесс гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных цирконатов лантана и гадолия.

Диссертантом было исследовано влияние на свойства образующегося цирконата лантана концентрации органических компонентов. Показано, что уменьшение содержания этиленгликоля приводит, с одной стороны, к повышению количества остаточного углерода, а с другой стороны – к увеличению интенсивности газовыделения и вспенивания, что способствует формированию цирконата лантана в виде более тонких плёнок и росту удельного объёма пор. Для этих образцов установлены термические условия фазового перехода флюорит–пирохлор, который завершается при 1400°C.

Исследование процессов получения  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  в условиях точечного нагрева в атмосфере аргона показало, что увеличение содержания окислителя (нитрат-ионов) приводит к уменьшению содержания остаточного углерода. Однако в отсутствие кислорода даже при избытке окислителя экзотермический эффект при воспламенении реакционной системы является недостаточно большим для перехода флюорит–пирохлор.

Следует отметить, что для определения фазового состава полученных образцов использована, наряду с методом рентгенофазового анализа, ИК спектроскопия.

В главе 4 описан гликоль-цитратный синтез высокодисперсных порошков  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ , методика которого разработана на основе приведенных в главе 3 результатов.

На основании совокупности результатов физико-химических методов исследования систем  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7\text{--Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  автор делает вывод о формировании кристаллической фазы флюорита в результате отжига образующихся аморфных соединений или твёрдых растворов при 1000°C в течение 2 часов

и переходе ее в фазу пироклора при увеличении времени термической обработки и температуры (максимально до 1400°C). При увеличении содержания гадолиния наблюдается уменьшение размеров кристаллитов, а переход в пироклор происходит в более жёстких условиях. Установлено, что для соединений состава  $Gd_2Zr_2O_7$  и  $Gd_2Zr_{1.5}Hf_{0.5}O_7$  такой переход отсутствует.

Выявлены корреляции между способностью полученных соединений к формированию фазы пироклора и соотношением радиусов ионов, образующих эти соединения.

В главе 5 рассмотрены особенности парообразования гафната лантана, определено парциальное давление пара  $LnO$  при различных температурах.

В главе 6 на примере полученных  $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$  показаны возможности метода FAST/SPS для получения керамических материалов.

Диссертация завершается списком **выводов**.

К числу наиболее значимых результатов работы диссертанта можно отнести:

1. установление возможности использования гдикольт-цитратного синтеза для получения высокодисперсных оксидов состава  $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$ ,  $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$ ,  $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ ,  $La_{2-x}Gd_xHf_2O_7$ ;

2. определение условий формирования  $La_2Zr_2O_7$  в виде тонких плёнок сложной формы с высокими значениями удельного объёма и размеров пор, которые были далее использованы для получения других соединений;

3. установление условий для кристаллизации полученных соединений в форме флюорита и осуществления фазового превращения в пироклор;

4. обнаружение корреляций между условиями фазового перехода флюорит–пироклор и размерными характеристиками ионов в составе соединений;

5. использование полученных соединений для получения керамики.

Интерпретация полученных результатов, а также выводы носят непротиворечивый характер.

Диссертационная работа удовлетворяет критериям новизны и практической значимости. Полученные автором экспериментальные данные дополняют и расширяют имеющиеся сведения о сложных оксидах со структурами флюорита и пироклора. Представленные новые данные об условиях образования аморфных и кристаллических соединений, образующихся в системах  $La_2Zr_2O_7-La_2Hf_2O_7$ ,  $Gd_2Zr_2O_7-Gd_2Hf_2O_7$ ,  $La_2Zr_2O_7-Gd_2Zr_2O_7$ ,  $La_2Hf_2O_7-Gd_2Hf_2O_7$  представляют научную новизну работы и могут быть использованы при проведении НИР в области неорганической химии, а также при исследовании родственных систем и разработке методов получения керамики с заданными свойствами. Кроме того, указанные данные

могут быть использованы в общих и специальных химических курсах, а также в соответствующих справочниках, обзорах и монографиях. Полученные результаты следует рекомендовать для использования в лабораториях и на предприятиях, связанных с производством термостойких материалов, а также в МГУ им. М.В. Ломоносова, Московском технологическом университете, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН.

По работе можно сделать ряд замечаний:

1. Соединения, полученные в системах  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7\text{--Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ , соискатель называет то сложными оксидами, то солями («гафнат лантана»).

2. В качестве метода подтверждения образования соединений со структурой пирохлора использована ИК спектроскопия, однако отсутствует отнесение полос в ИК спектрах.

3. При использовании в качестве окислителя нитрата аммония не учтены восстановительные свойства катиона аммония.

4. Указано, что в ходе синтеза вводили лимонную кислоту и этиленгликоль в соотношении 1.25–1.5 и 6.25–7.5, соответственно, к количеству металлов в системе, но не объяснен выбор именно этих интервалов значений.

5. Из текста диссертации не ясна природа «остаточного углерода» в образцах: это действительно углерод или не до конца разложившиеся органические соединения. Не объяснено, почему количество остаточного углерода уменьшается при увеличении количества этиленгликоля.

6. Отмечен рост размеров частиц при увеличении температуры отжига при сохранении размеров кристаллитов. Не рассмотрено, с чем это связано.

7. Изучение особенностей парообразования и исследование керамических материалов выполнено не для всех полученных соединений.

8. Имеются неисправленные опечатки, в рисунках присутствует как русский, так и английский текст.

Сделанные замечания не меняют общей положительной оценки представленной работы. Результаты диссертационной работы Сахарова К.А. могут использоваться для обоснования методов синтеза сложных оксидов со структурами флюорита и пирохлора и тем самым способствовать решению проблемы получения новых материалов. Применяемые методы исследования обеспечивают достоверность получаемых результатов. В сочетании с актуальностью темы и значимостью добытых данных это дает набор качеств, необходимых для признания диссертации соответствующей установленным требованиям. В ней решены задачи по получению сложных оксидов со

структурой пирохлора, которые имеют существенное значение для неорганической химии. Разработанные и оптимизированные методики могут успешно применяться для получения крупных партий данных соединений. Полученные зависимости динамики укрупнения частиц оксидов по мере увеличения температуры и времени выдержки позволяют оптимизировать процесс подготовки порошков для производства керамики или нанесения термобарьерных покрытий. Таким образом, работа соответствует условиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Работа соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия (пп. 1, 2, 5). В целом, не вызывает сомнений тот факт, что по научному уровню и объему проведенных исследований Сахарова А.К. достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Основные положения и результаты диссертации опубликованы, они прошли апробацию на конференциях. Текст автореферата полностью отражает содержание опубликованных работ и самой диссертации.

Диссертационная работа рассмотрена на заседании кафедры неорганической химии Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (протокол № 9 от «26» апреля 2018 г.). Отзыв составлен профессором кафедры неорганической химии, доктором химических наук Савинкиной Е.В.

Профессор кафедры неорганической химии  
ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»,  
доктор химических наук  
(02.00.01 – неорганическая химия)



Савинкина Елена Владимировна

ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»  
119571 Москва, проспект Вернадского 86, тел. +7 499 600-82-02  
e-mail: savinkina@mirea.ru

Сведения о ведущей организации  
по диссертационной работе Сахарова Константина Андреевича на тему «Гликоль-  
цитратный синтез высокодисперсных тугоплавких оксидов состава  
 $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ »  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

Полное и сокращенное наименование ведущей организации	Почтовый адрес, телефон, адрес электронной почты, адрес официального сайта в сети Интернет	Список основных публикаций сотрудников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет» (МИРЭА)	119454 г. Москва, Проспект Вернадского, 78 Тел. (499) 215 65 65 <a href="mailto:mirea@mirea.ru">mirea@mirea.ru</a> <a href="https://mirea.ru/">https://mirea.ru/</a> <a href="https://chemtech.mirea.ru/">https://chemtech.mirea.ru/</a>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Nikishina E.E. Controlled synthesis of lead magnesium tantalate / Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D. V. // Russian Journal of Inorganic Chemistry – 2014. – Vol. 59 – № 12 – pp.1411–1416.</li> <li>2. Koroleva A.F. Synthesis, X-ray Diffraction Characterization, Mössbauer Spectroscopy, and Dielectric Properties of Solid Solutions in the <math>\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3</math>–<math>\text{PbSc}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3</math> System / Koroleva A.F., Bush A.A., Kamentsev K.E., Shkuratov V.Y., Ivanov S.A., Cherepanov V.M., Shafeie S. // Inorganic Materials – 2018. – Vol. 54 – № 3 – pp.288–294.</li> <li>3. Trotsenko V.G. Invar effect accompanying charge order in <math>\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3</math> / Trotsenko V.G., Mikheykin A.S., Shirokov V.B., Razumnaya A.G., Marssi M. El, Gorshunov B.P., Bush A.A., Torgashev V.I. // Solid State Sciences – 2017. – Vol. 72 – pp.144–149.</li> <li>4. Голубев Д.В. Исследование термического разложения комплексных соединений хлоридов никеля и кобальта с уротропином / Голубев Д.В., Савинкина Е.В., Аль-Хазраджи А.С.Х., Давыдова М.Н. // Тонкие химические технологии. 2017. Т. 12. № 2. С. 34-41.</li> <li>5. Tellgren R. Substitution mechanism and structural study of Ag-doped <math>\text{LiCu}_2\text{O}_2</math> / Tellgren R., Ivanov S.A., Bush A.A., Kumar P.A., Nordblad P., Mathieu R. // Solid State Sciences – 2017. – Vol. 70 – pp.36–40.</li> <li>6. Bruk L.G. Kinetics and mechanism of the low-temperature oxidation of carbon monoxide with oxygen on a <math>\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_{2/4}\text{-Al}_2\text{O}_3</math> catalyst / Bruk L.G., Ustyugov A. V., Katsman E.A., Iskhakova L.D., Oshanina I. V., Tkachenko O.P., Kustov L.M., Temkin O.N. // Kinetics and Catalysis – 2017. – Vol. 58 – № 2 – pp.179–190.</li> <li>7. Kuz'micheva G.M. New structural effects in <math>\text{SrMoO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}</math> crystals / Kuz'micheva G.M., Kaurova I.A., Ivleva L.I., Eistrikh-Geller P.A., Rybakov V.B., Khramov E. V. // CrystEngComm – 2017. – Vol. 19 – № 2 – pp.295–303.</li> <li>8. Kuz'micheva G.M. Structure and real composition of undoped and Cr- and Ni-doped <math>\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6</math> single crystals /</li> </ol>

		<p>Kuz'micheva G.M., Ivleva L.I., Kaurova I.A., Rybakov V.B., Cousson A. // Structural Chemistry – 2016. – Vol. 27 – № 6 – pp.1623–1634.</p> <p>9. Kondrat'eva O.N. Synthesis specifics of Mg(Fe<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films on GaN / Kondrat'eva O.N., Stognii A.I., Novitskii N.N., Bepalov A. V., Golikova O.L., Nikiforova G.E., Smirnova M.N., Ketsko V.A. // Russian Journal of Inorganic Chemistry – 2016. – Vol. 61 – № 9 – pp.1080–1084.</p> <p>10. Kozakov A.T. Bi<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 1) ceramics: Crystal structure, phase and elemental composition, and chemical bonding from X-ray diffraction, Raman scattering, Mössbauer, and X-ray photoelectron spectra / Kozakov A.T., Kochur A.G., Torgashev V.I., Googlev K.A., Kubrin S.P., Trotsenko V.G., Bush A.A., Nikolskii A.V. // Journal of Alloys and Compounds – 2016. – Vol. 664 – pp.392–405.</p> <p>11. Ivanov S.A. Polar Order and Frustrated Antiferromagnetism in Perovskite Pb<sub>2</sub>MnWO<sub>6</sub> Single Crystals / Ivanov S.A., Bush A.A., Stash A.I., Kamentsev K.E., Shkuratov V.Y., Kvashnin Y.O., Autieri C., Marco I. Di, Sanyal B., Eriksson O., Nordblad P., Mathieu R. // Inorganic Chemistry – 2016. – Vol. 55 – № 6 – pp.2791–2805.</p> <p>12. Kuz'micheva G.M. Influence of initial charge composition and growth/annealing atmospheres on the structural parameters of Czochralski-grown (Na<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>)MoO<sub>4</sub> crystals / Kuz'micheva G.M., Kaurova I.A., Rybakov V.B., Eistrikh-Geller P.A., Zharikov E. V., Lis D.A., Subbotin K.A. // CrystEngComm – 2016. – Vol. 18 – № 16 – pp.2921–2928.</p> <p>13. Mikheykin A.S. The cooperative Jahn–Teller effect and anti-isostructural phases in Ni<sub>1-x</sub>CO<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solid solutions: Synchrotron X-ray diffraction study / Mikheykin A.S., Torgashev V.I., Yuzyuk Y.I., Bush A.A., Talanov V.M., Cervellino A., Dmitriev V.P. // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2015. – Vol. 86 – pp.42–48.</p> <p>14. Obolenskaya L.N. Nanocomposites based on silicon dioxide of different nature with functional titanium dioxide nanoparticles / Obolenskaya L.N., Gaynanova A.A., Kravchenko G.V., Kuz'micheva G.M., Savinkina E.V., Domoroshchina E.N., Tsybinsky A.M., Podbelsky A.V. // Nanotechnologies in Russia. 2016. V. 11. № 1-2. P. 41-56.</p>
--	--	---

Первый проректор ФГБОУ ВО  
«Московский технологический университет»



Н.И. Прокопов