

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.021.01

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от «13» июня 2018 г., протокол № 29

О присуждении Сахарову Константину Андреевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных тугоплавких оксидов состава  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ » по специальности 02.00.01- неорганическая химия принята к защите 11 апреля 2018 года, протокол №26, диссертационным советом Д 002.021.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Федеральное агентство научных организаций Российской Федерации (119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31), приказ о создании диссертационного совета №105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Сахаров Константин Андреевич, 1990 года рождения, в 2013 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, в 2017 году освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук). Обучение в аспирантуре совмещал с работой в должности старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт общей и неорганической химии им.

Н.С. Курнакова Российской академии наук в лаборатории химии легких элементов и кластеров.

Диссертационную работу соискатель Сахаров Константин Андреевич выполнял в лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

Научный руководитель - **Симоненко Елизавета Петровна**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Официальные оппоненты:

**Милейко Сергей Тихонович**, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела Российской академии наук

**Мазилин Иван Владимирович**, кандидат технических наук, заместитель генерального директора по науке Общества с ограниченной ответственностью "Технологические системы защитных покрытий"

**Ведущая организация** – Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Московский технологический университет", в своем положительном заключении, утверждённом первым проректором ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» Прокоповым Николаем Ивановичем, составленном профессором кафедры неорганической химии ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», доктором химических наук Савинкиной Еленой Владимировной, указала, что соискатель успешно справился с задачами исследования, и по своей новизне, объёму, научному и практическому значению диссертация Сахарова Константина Андреевича соответствует пунктам 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК №842 от 24 сентября 2013 г. и отвечает всем требованиям,

предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Сахаров Константин Андреевич заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе 18 работ по теме диссертации, из них – 4 статьи, опубликованные в профильных рецензируемых научных журналах. В опубликованных диссертантом и соавтором работах полностью отражены основные результаты диссертационной работы (**Sakharov K.A.** Glycol-citrate synthesis of fine-grained oxides  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  and preparation of corresponding ceramics using FAST/SPS process / K. A. Sakharov, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, M. L. Vaganova, Y. E. Lebedeva, A. S. Chaynikova, I. V. Osin, O. Y. Sorokin, D. V. Grashchenkov, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov, E. N. Kablov // *Ceram. Int.* – 2018. – Vol. 44 – pp. 7647–7655; Vorozhtcov V.A. Vaporization and thermodynamic properties of lanthanum hafnate / V. A. Vorozhtcov, V. L. Stolyarova, S. I. Lopatin, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, **K. A. Sakharov**, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 735 – pp. 2348–2355; Simonenko N.P. Glycol-citrate synthesis of ultrafine lanthanum zirconate / N. P. Simonenko, **K. A. Sakharov**, E. P. Simonenko, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2015. – Vol. 60 – № 12 – pp. 1452–1458; Sevast'yanov V.G. Synthesis of Finely Dispersed  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  Oxides / V. G. Sevast'yanov, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, **K. A. Sakharov**, N. T. Kuznetsov // *Mendeleev Commun.* – 2013. – Vol. 23 – № 1 – pp.17–18), обоснована перспективность исследований, новизна подходов, актуальность и ценность полученных результатов для развития данной области знаний. Так, определенная температурная зависимость парциальных давлений LaO над образцом состава  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  может быть использована в качестве справочных данных для прогноза высокотемпературного поведения композиционных материалов и термобарьерных покрытий с его применением, в том числе и при анализе возможной отгонки редкоземельного элемента в процессе газотермического напыления покрытий.

На автореферат поступили отзывы доктора химических наук, старшего научного сотрудника кафедры «Физика твёрдого тела и наносистем» НИЯУ

**МИФИ Виктора Владимировича Попова**; доктора технических наук, главного научного сотрудника Лаборатории электровзрывных процессов №1.1.4.2 Объединённого института высоких температур РАН **Александра Ивановича Савватимского**; кандидата химических наук, доцента ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет» **Сергея Михайловича Шугурова**.

В поступивших отзывах отмечается новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость и ценность полученных результатов диссертационной работы. В качестве критических замечаний в отзывах на автореферат отмечены незначительные опечатки в тексте, некоторые единичные неточности в формулировках и терминах, необходимость более тщательного определения природы «остаточного углерода» и фиксации значений насыпной плотности, а также необходимость более полного описания причин выбора диапазона концентраций используемых органических компонентов грузозачной системы. Во всех отзывах отмечен частный характер замечаний, не влияющих на общую высокую оценку диссертационной работы, и соответствие диссертационной работы действующим требованиям, предъявляемым к работам такого уровня.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается профилем их специализации, близкой к теме диссертации, а также широкой возможностью дать объективную оценку всем аспектам диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. *Разработаны* методы гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных тугоплавких цирконатов и гафнатов лантана и гадолиния, а также изучены закономерности, связывающие изменение химического состава соединений с изменениями в их кристаллической структуре;

2. *Изучены* процессы укрупнения частиц при термической обработке.

3. *Выявлены* особенности парообразования при повышенных температурах (1900-2700°C) одного из соединений  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  и сделаны выводы о его

летучести в сравнении с данными для близких по структуре веществ -  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  и  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ , что может быть использовано при разработке методов газотермического нанесения термобарьерных покрытий соответствующего состава.

4. Для системы  $\text{La}_x\text{Gd}_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) разработан метод изготовления керамических материалов с применением современной технологии спекания в электрическом поле; при этом установлены зависимости свойств (плотность, микроструктура, ЛКТР) полученных керамических материалов от фазового состава.

Применительно к проблематике диссертации:

1. Разработаны методы гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных оксидов состава  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  и впервые систематически изучено влияние на свойства получаемых соединений (включая дисперсность, фазовый состав и условия фазового превращения «флюорит-пирохлор») их состава, условий синтеза и последующей термической обработки.

2. Показано, что уменьшение концентрации этиленгликоля приводит к интенсификации процессов газовой выделения и формированию  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  в виде более тонких плёнок сложной формы, а также росту удельного объёма и размера пор.

3. Установлено, что в случае осуществления синтеза  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  в инертной атмосфере увеличение соотношения окислителя к восстановителю приводит к уменьшению содержания остаточного углерода и повышению степени кристалличности оксидов, однако не позволяет осуществить фазовое превращение «флюорит-пирохлор».

4. Показано, что для всех изученных составов при наиболее мягких условиях термической обработки ( $1000^\circ\text{C}$ , 2 ч) формируется фаза флюорита; для всех составов, кроме  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ , формирование твердых растворов подтверждается соблюдением закона Вегарда. Установлено, что ИК-спектроскопия является более чувствительным методом определения фазового состава изученных

соединений по сравнению с рентгенофазовым анализом, что позволило выявить для  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$  начало формирования при  $1000^\circ\text{C}$  нанодоменов пироклорной фазы в объеме флюоритной.

5. Установлено, что увеличение содержания гадолиния в составе высокодисперсных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  приводит к повышению температуры фазового перехода «флюорит-пироклор», а для составов  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$  наблюдается аналогичная тенденция при увеличении содержания циркония. Показано, что вопреки имеющимся литературным данным для составов  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_7$  не происходит формирования кристаллической решетки пироклора и при термической обработке при температуре  $1400^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, что можно объяснить пограничными значениями  $r(\text{Ln}^{3+}):r(\text{M}^{4+})$ , в случае чего большое значение приобретают особенности метода синтеза и микроструктура образующегося продукта. Для остальных составов изученных систем характерно образование непрерывного ряда твердых растворов фазы пироклора.

6. Исследованы особенности парообразования синтезированного гафната лантана при температурах  $1940\text{--}2700^\circ\text{C}$  и получена температурная зависимость парциальных давлений  $\text{LaO}$ .

7. Определены зависимости фазового состава и свойств (плотность, микроструктура, ЛКТП) полученных методом FAST/SPS керамических материалов  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) от состава. Показано, что в интервале температур  $400\text{--}1200^\circ\text{C}$  значения ЛКТП монотонно увеличиваются по мере роста содержания гадолиния в образце с 9.2 ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) до  $11.5 \text{ K}^{-1}$  ( $\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ), однако  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  имеет пониженное его значение –  $10.2 \text{ K}^{-1}$ , что может быть связано с сохранением для него структуры флюорита.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что разработанные в работе методики гликоль-цитратного синтеза могут успешно применяться для получения сравнительно крупных партий сложных оксидов общего состава  $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ;

$B = Zr^{4+}, Hf^{4+}$ ) в высокодисперсном состоянии с заданной кристаллической структурой (метастабильной флюоритоподобной или устойчивой пироклорной) с меньшими трудо- и ресурсозатратами, чем при выборе классических подходов (твердофазный синтез) к получению подобных соединений. Полученные зависимости динамики укрупнения частиц оксидов по мере увеличения температуры и времени выдержки позволят оптимизировать процесс подготовки порошков для дальнейшего применения (при производстве керамики или для нанесения термобарьерных покрытий).

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что работа обеспечивалась проведением исследований с использованием широкого ряда современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа, постановкой воспроизводимых экспериментов в контролируемых условиях, а также отсутствием противоречий с данными, полученными другими авторами.

Личный вклад соискателя – Сахарова Константина Андреевича состоял непосредственном участии в сборе и обработке литературных данных, на основании чего совместно с научным руководителем были сформулированы цель и задачи исследования. Автором выполнены синтез высокодисперсных оксидов состава  $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$ ,  $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$ ,  $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$  и  $La_{2-x}Gd_xHf_2O_7$ , а также их высокотемпературная обработка в инертной атмосфере при различных температурах и времени выдержки. Автором совместно с чл.-корр. РАН В.Л. Столяровой, д.х.н. С.И. Лопатиным и В.А. Ворожцовым проведен сравнительный анализ полученных данных по парциальному давлению пара  $LaO$  над  $La_2Hf_2O_7$  с учетом соответствующих данных по соединениям  $Nd_2Hf_2O_7$  и  $Gd_2Hf_2O_7$ . Автором подготовлена серия оксидов состава  $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ , на основе которых совместно с коллегами из ФГУП «ВИАМ» методом FAST/SPS были получены и исследованы образцы плотной керамики. Автором самостоятельно проведён химический анализ реагентов, исследования продуктов методами оптической микроскопии, ИК-

спектроскопии. Автором была проведена интерпретация данных, полученных совместно с соавторами с использованием растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ТГА/ДСК/ДТА анализа.

Таким образом, *диссертация Сахарова Константина Андреевича является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача неорганической химии – разработаны эффективные легко масштабируемые методы получения сложных оксидов на основе систематического изучения влияния состава, условий синтеза и термической обработки на свойства высокодисперсных оксидов состава  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ .*

Диссертационная работа Сахарова Константина Андреевича полностью соответствует паспорту специальности 02.00.01- неорганическая химия по формуле и областям исследований, а также критериям, установленным пп. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, а ее автор является высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

На заседании от «13» июня 2018 г. диссертационный совет принял решение присудить Сахарову Константину Андреевичу учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 15 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту - нет, проголосовали: за 22, против нет, недействительных бюллетеней - нет (протокол заседания счетной комиссии № 11 от 13.06.2018).

Председатель диссертационного совета,  
академик

Кузнецов Николай Тимофеевич

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Быков Александр Юрьевич

13.06.2018

