

ОТЗЫВ

научного руководителя

на диссертацию Гагарина Павла Георгиевича

«Термодинамические функции соединений и твердых растворов оксидов лантаноидов и диоксида циркония», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Предлагаемая к рассмотрению диссертация Гагарина П.Г. направлена на разработку термодинамических основ получения новых высокотемпературных функциональных материалов на основе соединений и твердых растворов диоксида циркония и оксидов лантаноидов. По физическим характеристикам материалы на основе этих веществ представляются чрезвычайно перспективными для создания термобарьерных покрытий, новых твердых электролитов, материалов электронной техники и катализаторов Перспективы использования оксидных материалов, особенно в высокотемпературных условиях, требуют анализа их устойчивости в контакте с подложкой или с окружающими твердыми, жидкими и газообразными средами. Получение экспериментальных равновесных данных, в том числе, в экстремальных условиях, представляет серьезную проблему, поэтому наиболее предпочтительно проведение термодинамического моделирования, однако термодинамические функции для большинства объектов исследования данной работы отсутствуют.

В ходе выполнения диссертационной работы Гагариным П.Г. были синтезированы и идентифицированы 20 образцов соединений и твердых растворов, определены характерные условия получения кристаллических флюоритных и пирохлорных фаз, пригодных для калориметрических измерений. Были измерены значения изобарной теплоемкости 14 соединений и твердых растворов методом адиабатической (5-340 К) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (340-1400 К), из них впервые значения теплоемкости получены для цирконата празеодима (10-1400 К), цирконата самария (5-60 К), цирконата гадолиния (340-1400 К) и всех двойных и тройных твердых растворов при 10-1400 К. По сглаженным значениям теплоемкости проведен расчет термодинамических функций, включая энтропию, приращение энтальпии и приведенную энергию Гиббса, и проведена оценка величины аномального вклада в теплоемкость (аномалия Шоттки) для $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, а также определена температурная зависимость (290-1170 К) параметров кубических ячеек $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (пирохлор) и твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (флюорит) и рассчитан линейный коэффициент термического расширения.

При выполнении диссертационной работы Гагарин П.Г. освоил методы синтеза сложных оксидов методом обратного осаждения, рентгенофазового анализа с определением структурного типа, параметров кристаллической ячейки и оценки размеров областей когерентного рассеяния, изучение морфологии и состава образцов методами электронной микроскопии и микроанализа, получении температурных зависимостей ТГ-ДСК для прекурсоров при 300-1700 К, выполнении измерений изобарной теплоемкости с помощью адиабатического калориметра при температурах до 340 К и высокотемпературной теплоемкости методом ДСК, измерении теплоемкости при гелиевых

температурах на приборе PPMS, а также методы сглаживания экспериментальной теплоемкости и расчета термодинамических функций.

За время работы в лаборатории термического анализа и калориметрии Гагарин П.Г. зарекомендовал себя как аккуратный и грамотный специалист в области физической химии и неорганического синтеза, владеющий рядом современных методов исследований и математической обработки данных, что обеспечивает достоверность полученных результатов и сделанных выводов.

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации, по теме которой опубликовано 3 статьи и 13 тезисов докладов, 2 статьи приняты к публикации.

Диссертация Гагарина П.Г. по своему содержанию, объему выполненных исследований, новизне, научной и практической значимости представляет законченное исследование и является научно-квалификационной работой, соответствующей требованиям п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями на 2016 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а Гагарин Павел Георгиевич за разработку термодинамических основ получения новых функциональных материалов на основе соединений и твердых растворов диоксида циркония и оксидов лантаноидов заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Ведущий научный сотрудник,
доктор химических наук

В.Н.Гуськов

06.06.2018

ИОНХ РАН

119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр., 31

Тел.: +7 495 955 48 19

e-mail: guskov@igic.ras.ru

