

В диссертационный совет Д002.021.02
При Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Института общей
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
ИОНХ РАН

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию Павла Георгиевича Гагарина на тему «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.

Диссертация изложена на 156
страницах машинописного текста
(в том числе 29 страниц Приложений)
содержит 48 табл. и 86 рисунков.
Библиографический список содержит
110 наименований.

Актуальность темы диссертации определяется широким спектром областей применения цирконатов РЗЭ в виде объемных материалов и пленок в современных наукоемких областях промышленного производства. Понятно, что главным вектором этого спектра является создание функциональных керамик, огнеупоров и термобарьерных покрытий. В большом потоке публикаций, посвященных фазам и соединениям рассматриваемого класса присутствуют противоречивые данные. В этом смысле вовлечение в исследование методов равновесной термодинамики является обобщающим моментом, позволяет создать основу управляемых и воспроизводимых методов получения целевых материалов, обладающих необходимыми свойствами и качествами. Получение надежной, это сомнений не вызывает,

термодинамической информации является фундаментальной задачей, результаты решения которой будут востребованы. Указанные соображения определяют актуальность темы диссертации Павла Георгиевича Гагарина. По мнению оппонента это тот случай, когда существенная новизна состоит не в выборе объектов исследования, а в вовлечении в работу классических термодинамических методов, что и составляет один из важнейших разделов физической химии.

Собственно экспериментальными исследованиям предпослан значительный по объему, 24 страницы, «обзор литературы». Автором полно собраны публикации, касающиеся фазовых равновесий в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ и термодинамических констант реализующихся в них фаз, к числу замечаний по этому разделу сложно отнести отсутствие единой терминологии: Павел Георгиевич использует термины «диаграмма плавкости» и «фазовая диаграмма» применительно, например, к системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (с. 12 и 13). На с.17 указано «фазовые равновесия в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ представлены на рис. 4. На этом квазибинарном разрезе ...» Вынося за скобки очевидную опечатку, следовало бы указать о какой тройной системе идет речь?

Научная новизна состоит в том, что:

- С высокой точностью методов адиабатической (5–340 К) и дифференциальной сканирующей калориметрии (340–1400 К) измерены значения изобарной теплоемкости 14 соединений $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и твердых растворов $\text{LaNdZr}_2\text{O}_7$, $\text{LaSmZr}_2\text{O}_7$, $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$, и $\text{LaDyZr}_2\text{O}_7$. Для цирконата празеодима (10–1400 К), цирконата самария (5–60 К), цирконата гадолиния (340–1400 К) и твердых растворов (10–1400 К) значения теплоемкости получены впервые. П.Г. Гагариным выполнен расчет термодинамических функций энтропии, приращение энтальпии и приведенной энергии Гиббса. К числу несомненных достоинств диссертации следует отнести вовлечение в работу практически полного ряда лантаноидов (за исключение Се и Рm). По мнению оппонента, это существенно важно: синтез фаз осуществлен по

единой методике, измерения теплоемкости выполнены автором и, следовательно, эти обстоятельства повышают достоверность результатов и позволяют выявить тенденции в пределах ряда.

- Совокупность собственных результатов Павла Георгиевича и литературных данных составляет основу термодинамических расчетов процессов с участием изученных фаз. Это главный результат, имея в виду прикладные аспекты.

Практическая значимость состоит в том, что полученные термодинамические данные исследованных фаз и соединений могут быть внесены в базы данных, которые будут востребованы исследователями, работающими с высокотемпературными материалами.

Достоверность результатов сомнений не вызывает. Все соединения и твердые растворы на современном уровне охарактеризованы методами, РФА, РСА, СЭМ. Экспериментальные результаты измерения изобарной теплоемкости приведены в Приложении II. Это позволяет оценить первичные результаты.

В качестве достоинства диссертации П.Г. Гагарина можно отметить тщательность выполнения экспериментов и квалификацию автора при обработке результатов и их обсуждении.

По диссертации имеются замечания и пожелания, которые не затрагивают существа исследования и не влияют на, безусловно, положительную оценку.

1. Автор, даже в заглавии, использует термин «лантаноиды», вместо корректного термина «лантаниды», т.е. следующие за La, у которого нет f-электронов. В целом терминологические неточности имеются. Например в тексте и в под рисунку (с. 21 и рис. 8) диаграмма $ZrO_2-Sm_2O_3$ называется «диаграммой плавкости» и «фазовая диаграмма». По тексту диссертации одни и те же фазы называются то соединением, то твердыми растворами. Если пользоваться изданием «Терминология физико-химического анализа» под редакцией академика Н.Т. Кузнецова (Москва, 2017), твердый раствор –

«фаза переменного состава, состоящая из двух и более компонентов». Автор во всех случаях стремится получить близкий к стехиометрии $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (с. 35), позволяющий проводить калориметрические измерения.

2. В диссертации отсутствует раздел «Исходные вещества, методы исследования и аналитический контроль». Все необходимые сведения имеются, но они вкраплены в различные места текста, что затрудняет чтение работы.

3. На рис. 41 показана близкая к линейной зависимость параметра «а» от температуры для $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. На рис. 42 приведена зависимость ОКР от температуры, которая имеет максимум, при 700 °С. Пояснений как рассчитывали ОКР и пояснений о природе максимума найти не удалось.

4. В качестве пожелания представляется полезным указать, что массив надежных (достоверных) экспериментальных данных по термодинамическим характеристикам фаз $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ предполагает выявление зависимости той или иной величины ($\Delta H^\circ_{\text{T}}(\text{f})$, $\Delta H^\circ_{\text{T}}(\text{fus.})$ и т.д.) от электронного строения f-оболочки. Понятно, что критиковать за то, что не сделано, не корректно, но в нашем случае это представляется оправданным.

Резюмируя, можно считать, что диссертация Павла Георгиевича Гагарина является законченным исследованием, в котором решена актуальная проблема определения самосогласованных термодинамических характеристик цирконатов редкоземельных элементов и твердых растворов на их основе. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия, в пункте 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов.

По актуальности и научной новизне, объему и достоверности результатов, их практической значимости диссертация Павла Георгиевича Гагарина соответствует требованиям п. 9 «Положение о присуждении ученых

степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Гагарин Павел Георгиевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Автореферат и публикации полно и правильно отражают содержание диссертации.

Профессор кафедры ХТТРЭ и НКМ им. К.А.
Большакова Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «МИРЭА – Российский
технологический университет» РТУ МИРЭА,
д.х.н., Заслуженный деятель науки РФ

Д.В. Дробот

Почтовый рабочий адрес: 119571, ЦФО, г. Москва, Проспект Вернадского, 86

Телефоны: мобильный 8(916)542-12-29

рабочий 8(495)246-05-55

Электронная почта: dvdrobot@mail.ru

21.09.2018

Подпись Д.В. Дробота заверяю:

Первый проректор Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «МИРЭА – Российский
технологический университет» РТУ МИРЭА



Н.И. Прокопов

СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

По диссертационной работе П.Г. Гагарина «Термодинамические функции соединений и твердых растворов оксидов лантаноидов и диоксида циркония», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Ф.И.О: Дробот Дмитрий Васильевич

Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация:
05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных веществ

Ученая степень, ученое звание: доктор химических наук, профессор

Место работы, подразделение и должность: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова, профессор

Индекс, почтовый адрес места работы: 119454, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78

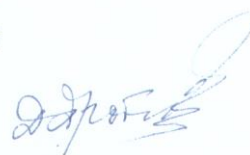
Рабочий e-mail, рабочий телефон: dvdrobot@mail.ru, тел. +7 (495) 246-05-55 (доб. 258)

Список основных публикаций по теме рецензируемой диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. К.А. Смирнова, Д.В. Дробот, В.В. Фомичев, Е.Е. Никишина. Получение наноразмерных пентоксидов ниобия и тантала методом сверхкритического флюидного антисольветного осаждения. // Тонкие химические технологии, 2015. – Вып. 10. – С. 76-82.
2. С.А. Семенов, Д.В. Дробот, В.Ю. Мусатова, А.С. Пронин, А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева, В.И. Попенко. Синтез и термические превращения ненасыщенных дикарбоксилатов кобальта (II) как прекурсоров металлополимерных нанокомпозитов. // Журн. неорган. химии, 2015. – Т. 60. – №8. – С. 991-1000.
3. Е.Е. Никишина, Е.Н. Лебедева, Д.В. Дробот. Индивидуальные и биметаллические маловодные гидроксиды циркония и гафния: синтез и свойства. // Журн. неорган. химии, 2015. – Т. 60. – № 8. – С. 1018-1027.
4. Е.Е. Никишина, Е.Н. Лебедева, А.В. Пилецкий, Д.В. Дробот. Гидроксид и оксид германия (IV): метод синтеза и физико-химические свойства. // Тонкие химические технологии, 2015. – Т. 10. – № 5. – С. 19-26.

5. И.П. Зибров, В.П. Филоненко, Е.Е. Никишина, Е.Н. Лебедева, Д.В. Дробот. Неорганические материалы, 2016. – Т. 52. – № 1. – С. 41-46.
6. Дробот Д. В., Смирнова К.А., Куликова Е.С., Мусатова В. Ю. Новые технологии синтеза материалов на основе редких и цветных металлов. // Цветные металлы, 2016. – №11. – С. 59-65.
7. И.В. Мазилин, Л.Х. Балдаев, Д.В. Дробот, Е.В. Марчуков, А.М. Ахметгареева. Состав и структура покрытий на основе цирконатов РЗЭ. // Неорганические материалы, 2016. – Т. 52. – №9. – С. 1004-1009.
8. И.В. Мазилин, Л.Х. Балдаев, Д.В. Дробот, Е.Ю. Марчуков, Н.Г. Зайцев. Фазовый состав и теплопроводность теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония. // Неорганические материалы, 2016. – Т. 52. – №8. – С.865-873.
9. O.V. Chernyshova, D.K. Kanagatov, D.V. Drobot. Production of Nickel-Cobalt Concentrate in Rhenium-Containing Refractory Alloy Processing. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2017. – Vol. 58. – № 1. – Pp. 55 – 60.
10. N.A.Ovchinnikova, D.V.Drobot, I.L.Eremenko, V.A.Mulyukina, A.S.Parshakov, N.A.Minaeva, G.G.Aleksandrov, G.A.Kirakosyan, I.A.Yakishev, Yu.N.Mikhailov, M.D.Surazhskaya, O.G.Ellert, V.V.Minin, N.N.Efimov, E.S.Kulikova. The Insertion of Carbon Dioxide in Combination with RNCS (R is Et, Ph) or N,N'-Dihexylcarbodiimide into the Re –O(R) Bonds. // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2018. – Vol. 63. – №2. – Pp. 191–196.

Профессор кафедры ХТРРЭ и НКМ им. К.А. Большакова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» РТУ МИРЭА, д.х.н., Заслуженный деятель науки РФ



Д.В. Дробот

Подпись Д.В. Дробота заверяю:

Первый проректор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» РТУ МИРЭА



Н.И. Прокопов