

Отзыв официального оппонента

на диссертацию " Термодинамические функции соединений и твердых растворов оксидов лантаноидов и диоксида циркония", представленную Гагариным Павлом Георгиевичем на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность работы связана с определением термодинамических свойств соединений и твердых растворов в системах на основе диоксида циркония и оксидов лантаноидов, что необходимо для разработки физико-химических основ синтеза новых высокотемпературных функциональных материалов.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и двух приложений.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы и выбор объектов, сформулированы цель и задачи. Изложены научная новизна и практическая значимость исследования.

В **обзоре литературы** критически рассмотрены немногочисленные сведения о фазовых равновесиях, структуре и свойствах фаз в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ($\text{Ln}=\text{La-Lu}$). В этих системах образуются широкие области кубических твердых растворов, в пределах которых кристаллизуются соединения $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ структурного типа пирохлора в случае легких лантаноидов (La-Gd). В системах с участием тяжелых лантаноидов (Tb-Tm) соединений $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ не образуется, и протяженный кубический твердый раствор является стабильной фазой. В системах, содержащих Yb и Lu, твердые растворы распадаются на диоксид циркония и соединение $\text{Ln}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$.

В **экспериментальной части** описан синтез исследуемых соединений и твердых растворов методом химического осаждения с последующим высокотемпературным отжигом. Для идентификации образцов использованы: рентгенофазовый и термогравиметрический анализы, метод энерго-дисперсионной спектроскопии, электронная микроскопия. Изобарная теплоемкость определялась методами адиабатической (5-340 К) и дифференциальной сканирующей калориметрии (340-1400 К).

В диссертационной работе получены следующие основные результаты.

1. Показано, что образование фаз со флюоритной наноразмерной структурой происходит при отжиге в интервале температур 920-1170 К, а со структурой пирохлоров – выше 1270 К, кристаллические стабильные фазы с размером кристаллитов (>100 нм) возникают при 1670-1870 К и не имеют полиморфных превращений в области 5-1700 К.

2. Методами адиабатической калориметрии в интервале 5-340 К и дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 340-1400 К измерена изобарная теплоемкость 14 соединений и твердых растворов, рассчитаны их энтропия, изменение энтальпии и приведенных энергий Гиббса.

3. Термодинамические данные получены в широком температурном диапазоне (~5-1400 К) в том числе впервые для цирконата празеодима (10-1400 К), цирконата самария (5-60 К), цирконата гадолиния (340-1400 К), а также для твердых растворов со структурой флюорита состава $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (Tb-Tm) и твердых растворов пироксидов $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$ (Ln=Nd, Sm, Gd, Dy).

4. Показано, что в случае твердых растворов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ правило Неймана-Коппа дает недостаточно точный результат, тогда как для твердых растворов пироксидов $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$ его можно использовать.

5. Впервые определена температурная зависимость параметра кубической решетки твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ и рассчитан коэффициент термического линейного расширения (298-1173 К).

6. Для $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ оценен вклад в теплоемкость аномалии Шоттки.

Замечания по содержанию диссертационной работы.

1. При характеристике условий синтеза следовало бы подробнее обсудить механизм процессов дегидратации и взаимодействия компонентов, а также особенности управления размером образцов
2. Недостаточно четко объяснены причины наблюдаемых фактов, например, отклонения от правила Неймана-Коппа, аномалии Шоттки, разная стабильность фаз со структурой флюорита и пироксидов и т.д.
3. Хотелось бы видеть больше обобщений и закономерностей в ряду изученных соединений.
4. Стоило бы уточнить особенности характеристики состава фаз в трехкомпонентных системах, когда независимыми параметрами состава являются концентрации двух (не одного!) компонентов из трёх. Кроме того, полезны, было бы уточнение, когда бинарное соединение, участвующее в квазибинарном разрезе, можно рассматривать как квазикомпонент, свойства которого не зависят от состава.

Сделанные замечания не затрагивают существа диссертационной работы. Она отличается большим объемом, новизной и практической значимостью результатов, полученных автором. Представленная диссертация, 16 публикаций, 3 статьи в

рецензируемых журналах, индексируемых в Web of science и входящих в Перечень ВАК РФ, и 13 тезисов докладов на российских и международных конференциях подтверждают высокую научную квалификацию Гагарина Павла Георгиевича.

Комплекс взаимно дополняющих методов синтеза и диагностики, разумная обработка данных определяют обоснованность основных положений диссертации. Достоверность результатов обусловлена и тем, что работа выполнена в лаборатории термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН, которая является лидером и пользуется заслуженным авторитетом среди российской и международной общественности.

Текст диссертации соответствует автореферату.

Считаю, что диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (пункт 28), Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученых степеней», утвержденного приказом Министерства образования и науки РФ от 13 января 2014 г. №7 (пункт 37), а ее автор - Гагарин Павел Георгиевич – присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Автор отзыва согласен на обработку персональных данных

Официальный оппонент

лауреат государственной премии СССР,
профессор химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
доктор химических наук

В. П. Зломанов

Декан химического факультета Московского государственного университета им.
М.В.Ломоносова,
чл.-корр. РАН, профессор



С. И. Калмыков

20 сентября 2018 года

Автор отзыва: Зломанов Владимир Павлович, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
Химический факультет, 119991. zlomanov@inorg.chem.msu.ru, тел.8(945)939-20-
86,специальность 02.00.01-неорганическая химия.

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.

Фамилия, Имя, Отчества	Зломанов Владимир Павлович
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	02.00.01
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук, химия
Ученое звание	профессор
Полное название организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
Занимаемая должность	профессор
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
телефон	+7(945)939-20-86
Адрес электронной почты	zlomanov@inorg.chem.msu.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Чурбанов М.Ф., Карпов Ю.А., Зломанов В.П., Фёдоров В.А.Высокочистые вещества;; место издания <i>Научный мир Москва</i>, 2018. ISBN 978-5-91522-463-5, 992 с.</p> <p>2. Кузнецов Н.Т., Данилов В.П., Зломанов В.П., Федоров П.П., Гаркушин И.К., Ильин К.К., Дробот Д.В., Мазунин С.А.Терминология физико-химического анализа;; место издания. 2016. <i>URSS Ленанд Москва</i>, ISBN 978-5-9710-4183-2, 46 с.</p> <p>3. Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.Н., Спиридонов Ф.М. Неорганическая химия: в 3 т.\под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 2: Химия непереходных элементов: учебник</p>

для студ. учреждений высш. проф. образования – 2008. 2 изд., перераб.;; место издания *Издательский центр "Академия Москва*, ISBN 978-5-7695-6153-5 (т. 2), 368 с.

4. Tyurin A.V., Nenashev R.N., Gavrichev K.S., **Zlomanov V.P.** Thermodynamic Functions of Vanadyl Acetylacetonate VO(C₅H₇O₂)₂ at 0–350 K в журнале *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016. том 89, № 10, с. 1711-1714 DOI

5. Berezina O., Kirienko D., Pergament A., Stefanovich G., Velichko A., **Zlomanov V.** Vanadium oxide thin films and fibers obtained by acetylacetonate sol–gel method в журнале *Thin Solid Films*, издательство *Elsevier Sequoia (Switzerland)*, 2015. том 574, № 1, с. 15-19

6. Turin A.V., Izotov A.D., Gavrichev K.S., **Zlomanov V.P.** Describing the heat capacity of III-VI compound semiconductors in a fractal model в журнале *Inorganic Materials*, издательство *Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation)*, 2015. том 50, № 9, с. 903-906

Лауреат государственной премии СССР,
Профессор химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
доктор химических наук

Личную подпись

ЗАВЕРЯЮ:

Нач. отдела делопроизводства
химического факультета МГУ


Дарионова Н.С.

В.П. Зломанов