

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор федерального бюджетного учреждения науки

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова

Российской академии наук

В.А. Надточенко



ОТЗЫВ

ведущей организации, федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

о диссертационной работе Гагарина Павла Георгиевича

«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.

Диссертационная работа Гагарина П.Г. ставит своей главной целью разработку термодинамических основ получения новых высокотемпературных функциональных материалов на основе соединений и твердых растворов диоксида циркония и оксидов лантаноидов. По физическим свойствам и физико-химическим характеристикам материалы на основе исследованных в работе веществ являются перспективными для разработки новых функциональных материалов, в частности, термобарьерных покрытий, твердых электролитов, материалов электронной техники и катализаторов. Применение этих оксидных материалов, особенно в высокотемпературных условиях, требует анализа их устойчивости в контакте с окружающими твердыми, жидкими и газообразными средами. Получение экспериментальных равновесных данных, особенно в экстремальных условиях, представляет серьезную и не всегда выполнимую научно-техническую задачу, поэтому предпочтительнее проведение термодинамического моделирования, для осуществления которого требуются надежные термодинамические данные. Разработка оптимальных технологических процессов создания новых функциональных материалов также требует знания термодинамических величин, однако термодинамические функции для большинства веществ, исследованных в диссертационной работе, ранее отсутствовали или были неполными. Определение термодинамических функций является также важной фундаментальной задачей, решение которой позволяет пополнить термодинамические базы веществ, активно используемые для моделирования фазовых равновесий, фазовых диаграмм и химических процессов, поэтому поставленная в работе цель является актуальной.

Построение диссертационной работы носит стандартный характер, и она состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и двух приложений.

Во введении сформулированы актуальность проблемы, цель и задачи исследования, выбор объектов исследования, обоснована научная новизна и практическая значимость работы, представлены сведения по апробации работы.

В обзоре литературы достаточно полно рассмотрены работы по изучению фазовых диаграмм систем $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ($\text{Ln}=\text{La-Lu}$) и образования твердых растворов и соединений при температурах 1273 – 3200 К. Проведен анализ сведений об измерениях теплоемкости и расчете других термодинамических свойств пироксидов $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и флюоритов $\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot 2\text{ZrO}_2$.

Экспериментальная часть содержит описание использованных для синтеза веществ и их чистоты, приведены методики синтеза и идентификации образцов с использованием ряда методов физико-химического анализа. Приведено описание методик и приборного оформления измерений теплоемкости в области низких (0-340 К) и высоких (340-1100 К) температур, а также способы сглаживания экспериментальных значений теплоемкости и расчета термодинамических функций.

В главе «Результаты и их обсуждение» приведено исследование процессов синтеза цирконатов методами ДСК и РФА, и определены основные этапы взаимодействия компонентов и необходимые условия получения образцов пригодных для калориметрических измерений. Приведены результаты идентификации образцов. Сглаженные значения теплоемкости и термодинамические функции 14 веществ при температурах до 340 К представлены в табличной форме. Значения теплоемкости при высоких температурах приведены в виде уравнений Майера-Келли. Проведен анализ возможности использования правила Неймана-Коппа для оценки теплоемкости и сравнение с литературными данными. Приведены результаты рентгеновских исследований термического расширения двух веществ, а также оценка вида вклада в теплоемкость аномалий Шоттки.

Выводы содержат 7 пунктов по основным результатам работы.

Приложение 1 содержит данные из литературы по теплоемкости цирконатов.

В приложении 2 приведены экспериментальные данные по выполненным измерениям теплоемкости исследованных веществ.

Отметим, что диссертант постарался охватить максимальное количество соединений и твердых растворов всего ряда оксидов лантаноидов и диоксида циркония с соотношением металлов 1:1, и в качестве объектов исследования были выбраны поликристаллические цирконаты лантаноидов со структурой пироксидов $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$), $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd, Dy}$) и твердые растворы со структурой флюорита $\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot 2\text{ZrO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Tb-Tm}$).

Достижение поставленной цели было выполнено посредством:

- синтеза однофазных образцов соединений и твердых растворов диоксида циркония и оксидов лантаноидов;
- идентификации образцов с помощью методов РФА, ДСК, РЭС, электронной микроскопии
- изучения термического поведения цирконатов и твердых растворов в диапазоне температур 300-1700 К методами ДСК и РФА;
- измерения изобарной теплоемкости C_p методами адиабатической (10-340 К) и

дифференциальной сканирующей калориметрии (>340 K);

- сглаживания экспериментальных значений теплоемкости и расчета термодинамических функций: энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса.

Научной новизной следует считать

- определение особенности формирования кристаллических структур цирконатов лантаноидов $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (La-Gd), твердых растворов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (Tb-Tm) и твердых растворов $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$ (Ln=Nd, Sm, Gd, Dy) при использовании метода обратного осаждения и необходимых условий для получения цирконатов со структурой пироклора;

- измерение значения изобарной теплоемкости 14 соединений и твердых растворов методом адиабатической (5-340 K) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (340-1400 K), из них впервые для 10 веществ, в том числе, для цирконата празеодима (10-1400 K), цирконата самария (5-60 K), цирконата гадолиния (340-1400 K) и всех двойных и тройных твердых растворов при 10-1400 K;

- рассчитанные по сглаженным значениям теплоемкости величины термодинамических функций, а именно, энтропию, приращение энтальпии и приведенную энергию Гиббса;

- оценку величины аномального вклада в теплоемкость (аномалия Шоттки) для $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$;

- определение температурной зависимости (290-1170 K) параметров кубической ячейки твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (флюорит) и расчет линейного коэффициента термического расширения.

Практическая значимость заключается в том, что полученный массив термодинамических данных может быть использован для моделирования химических процессов с участием изученных веществ, разработки новых функциональных материалов, оценки их устойчивости в экстремальных условиях, расчета теплофизических величин и внесен в термодинамические базы данных. Подтверждено отсутствие фазовых переходов с изменением структурных параметров в изученном температурном интервале, что важно при использовании этих веществ в термоциклических и высокотемпературных процессах.

Личный вклад диссертанта состоит в том, что основу диссертационной работы составляют результаты научных исследований, проведенных автором за время обучения в очной аспирантуре ИОНХ РАН в лаборатории термического анализа и калориметрии за период 2014-2018 гг. Постановка направления и задач исследований, планирование, синтез, идентификация образцов и проведение измерений изобарной теплоемкости с последующим расчетом термодинамических функций происходили при непосредственном участии диссертанта. Личный вклад автора состоит также в анализе литературы, интерпретации полученных данных и подготовке их к публикации в виде научных статей, а также в форме докладов на научных семинарах и конференциях.

Так как работа носит научно-квалификационный характер, то необходимо отметить, что при выполнении диссертационной работы Гагарин П.Г. освоил методы синтеза сложных оксидов обратным осаждением, рентгенофазового анализа с определением структурного типа, параметров кристаллической ячейки и оценки размеров областей когерентного рассеяния, изучения морфологии и состава образцов методами электронной микроскопии и микроанализа, получения температурных зависимостей ТГ-ДСК для прекурсоров при 300-1700 K, выполнения измерений изобарной теплоемкости с помощью адиабатического калориметра при температурах до 340 K и высокотемпературной

теплоемкости методом ДСК, измерения теплоемкости при гелиевых температурах на приборе PPMS, а также методы сглаживания экспериментальной теплоемкости и расчета термодинамических функций.

В результате проведенных автором исследований получен и систематизирован обширный материал, представляющий термодинамические основы синтеза новых функциональных материалов на основе соединений и твердых растворов диоксида циркония и оксидов лантаноидов. Результаты экспериментальных исследований, большинство из которых получено впервые и по своему качеству находятся на уровне мировых стандартов, могут быть включены в термодинамические базы данных.

По содержанию диссертационной работы имеются следующие вопросы и замечания:

1) Утверждение об отсутствии $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) со структурой пирохлора в интервале температур $1000 \leq T \leq 1500^\circ\text{C}$ (стр 53, 65) представляется необоснованным.

После кратковременного отжига (4ч) при 1000°C , действительно, согласно данным РФА (стр. 53, 65), образуется фаза со структурой флюорита. Для того, чтобы получить упорядоченный пирохлор при 1000°C , требуются более продолжительные отжики. В работе [50] (литературный обзор) показано, что для получения упорядоченных пирохлоров $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ требуются времена выдержки не менее 100 ч при температуре не ниже 1000°C . Контроль упорядочения структуры пирохлора в [50] проводили, измеряя электропроводность спрессованных таблеток $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ после различных по времени изотермических отжигов при 1000°C . С увеличением времени отжига величина электропроводности существенно уменьшалась. В итоге, когда на изотермах проводимости появлялся глубокий максимум для стехиометрического состава $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$), то равновесное состояние считалось достигнутым. Таким образом, процесс получения пирохлоров при 1000°C требует значительной выдержки. Автору следовало провести отжики не менее 100ч при 1000°C , с тем, чтобы убедиться в отсутствии фазы со структурой пирохлора в интервале $1000 \leq T \leq 1500^\circ\text{C}$.

2) На кривой ДСК аморфного прекурсора цирконата неодима (рис. 22) наблюдается экзо-эффект $\sim 1345^\circ\text{C}$, сопровождающийся существенной потерей веса. Этот эффект автор относит к образованию пирохлора $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ из флюорита $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Однако на кривой ДСК аморфного прекурсора цирконата самария (рис. 23) аналогичный экзо-эффект отсутствует, как и потеря веса с ним связанная. Тем не менее, согласно рис.32 после отжига при 1500°C в работе получен хорошо закристаллизованный пирохлор $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Следует прояснить это расхождение результатов.

3) Рис. 38. В подписи ошибка. Не размер кристаллитов 100 нм, а риска на фотографии 100 нм. Размер не менее 2 мкм.

4) На рис.84 представлена аномальная теплоемкость Шоттки ErPO_4 . Из рисунка неясно, с чем сравнивали ErPO_4 ? С LaPO_4 ? На рисунке не указано.

5) Рис. 85, 86. На рисунках представлена разность теплоемкостей флюоритов и пирохлора $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Почему не представлены линии для теплоемкости HoPO_4 и DyPO_4 , соответственно, чтобы можно было сравнить с флюоритами – цирконатами Ho и Dy, как это сделано на рис. 81 для $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$?

Полученные в диссертационной работе результаты рекомендуются к внесению в термодинамические базы веществ и практическому использованию при синтезе и применению новых функциональных материалов на предприятиях, связанных с производством и использованием термостойких материалов, в том числе термобарьерных покрытий: ФГУП ВИАМ, ОКБ им. А. Люльки, ОДК-Пермские моторы, ООО «ТСЗП» и др., а также ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИТХТ им. М.В. Ломоносова и др.

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.

Содержание диссертации и отзыва обсуждено на научном семинаре Отдела кинетики и катализа ИХФ РАН 05.07. 2018.

02.08.2018

Отзыв составил:

Зав. лаб. Отдела динамики химических и биологических процессов Федерального государственного учреждения науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
доктор химических наук _____

Андрей Николаевич Стрелецкий

Почтовый адрес: 119991 г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

Тел. +7-495-939-74-01;

E-mail: str@center.chph.ras.ru



Собственноручную подпись
сотрудника Стрелецкого А.Н.
удостоверяю
Секретарь [подпись]

Сведения о ведущей организации по диссертационной работе Гагарина Павла Георгиевича “ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СОЕДИНЕНИЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДОВ ЛАНТАНОИДОВ И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ”, на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Полное название организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИХФ РАН
Почтовый индекс, адрес организации	119991 г. Москва, ул. Косыгина, д.4
Телефон	+7 (499)-137-29-51
Адрес электронной почты	icp@chph.ras.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных журналах за последние 5 лет (не более 15 публикаций).	<p>1. A.V. Shlyakhtina, D.A. Belov, A.V. Knotko, I.V. Kolbanev, A.N. Streletskii, L.G. Shcherbakova. Interstitial oxide ion conduction in $(\text{Sm}_{2-x}\text{Zr}_x)\text{Zr}_2\text{O}_{7+\delta}$. Solid State Ionics 262 (2014) 543-547.</p> <p>2. A.V. Shlyakhtina, D.A. Belov, A.V. Knotko, I.V. Kolbanev, A.N. Streletskii, O.K. Karyagina, L.G. Shcherbakova. Oxygen interstitial and vacancy conduction in symmetric $\text{Ln}_{2\pm x}\text{Zr}_{2\pm x}\text{O}_{7\pm x/2}$ ($\text{Ln} - \text{Nd, Sm}$) solid solutions. Inorg. Mater., 50 (2014)1035-1049.</p> <p>3. A.V. Shlyakhtina, D.A. Belov, A.V. Knotko, M. Avdeev, I.V. Kolbanev, G.A. Vorobieva, O.K. Karyagina, L.G. Shcherbakova. “Oxide ion transport in $(\text{Nd}_{2-x}\text{Zr}_x)\text{Zr}_2\text{O}_{7+\delta}$ electrolytes by an interstitial mechanism”. J. of Alloys and Compounds 603 (2014) 274-281.</p> <p>4. A.V. Shlyakhtina, D.A. Belov, K.S. Pigalskiy, A.N. Shchegolikhin, I.V. Kolbanev, O.K. Karyagina. “Synthesis, properties and phase transitions of pyrochlore- and fluorite-like Ln_2RMO_7 ($\text{Ln} = \text{Sm, Ho}$; $\text{R} = \text{Lu, Sc}$; $\text{M} = \text{Nb, Ta}$). Materials Research Bulletin 49 (1) (2014) 625-632.</p> <p>5. D.A. Belov, A.V. Shlyakhtina, J.C.C. Abrantes, S.A. Chernyak, G.A. Gasymova, O.K. Karyagina, L.G. Shcherbakova. Electrochemical behavior of the pyrochlore- and fluorite-like solid solutions in the $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system. Part I. Solid State Ionics 271 (2015) 79-85.</p> <p>6. A.V. Shlyakhtina, J.C.C. Abrantes, E. Gomes, A.N. Shchegolikhin, G.A. Vorobieva, K.I. Maslakov, L.G. Shcherbakova. Effect of $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ ratio on the oxygen ion transport and thermomechanical properties of the pyrochlore and fluorite phases in the $\text{ZrO}_2\text{Pr}_2\text{O}_3$ system. International Journal of Hydrogen Energy 41(2016) 9982-9992.</p>

Ученый секретарь
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, кхн



Собственноручную подпись
сотрудника
удостоверяю
Секретарь

Л.М. Стрекова

Стрековой Л.М.