

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.021.02
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 «18» октября 2018 г. протокол № 18
О присуждении Гагарину Павлу Георгиевичу, гражданину Российской
Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Термодинамические функции соединений и твердых
растворов оксидов лантаноидов и диоксида циркония» по специальности
02.00.04 – физическая химия принята к защите 26 июня 2018 года, протокол
№ 17 заседания диссертационного совета Д 002.021.02 на базе Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
(ИОНХ РАН), (119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31), приказ о
создании диссертационного совета № 105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Гагарин Павел Георгиевич, 1992 года рождения, в 2014 г.
окончил Московский Государственный Университет тонких химических
технологий им. М.В.Ломоносова, получив диплом специалиста по
специальности «Химическая технология редких элементов и материалов на
их основе». В 2014 году поступил и в 2018 году окончил аспирантуру ИОНХ
РАН им. Н.С.Курнакова по направлению подготовки – 04.06.01 - химические
науки с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-
исследователь» По окончании аспирантуры работает в ИОНХ РАН в
должности ведущего технолога лаборатории термического анализа и
калориметрии.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С.

Курнакова Российской академии наук в лаборатории термического анализа и калориметрии.

Научный руководитель – Гуськов Владимир Николаевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН.

Официальные оппоненты:

Дробот Дмитрий Васильевич, доктор химических наук по специальности 05.17.02, профессор, заслуженный деятель науки РФ - Институт тонких химических технологий, Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»

Зломанов Владимир Павлович, доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, профессор кафедры неорганической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ им. М.В. Ломоносова),

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ИХФ РАН), в своем положительном отзыве, составленном и подписанном заведующим отделом химических и биологических процессов, доктором химических наук Стрелецким Андреем Николаевичем и утвержденным директором Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, доктором химических наук, профессором Надточенко Виктором Андреевичем, указала, что диссертационная работа Гагарина Павла Георгиевича по объему и качеству экспериментальной работы, научной и практической значимости результатов и выводов, соответствует п. 9 и п. 14 «Положения о порядке присуждения ученых

степеней» № 842 от 24.09.2013 (с изменениями от 21.04.2016 №335) и отвечает паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их специализацией, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также широкой возможностью дать объективную оценку всех аспектов диссертационной работы.

На автореферат поступило 7 положительных отзывов от следующих лиц и организаций:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова) (д.х.н., доц. Химического факультета Скокан Евгений Вячеславович)- замечание: 1) о сглаживании кривых теплоемкости; 2) о правиле Неймана-Коппа; 3) о завышении значений теплоемкости метастабильной фазы флюорита.

ООО «Технологические системы защитных покрытий» (ООО «ТСЗП») (д.т.н., Генеральный директор Балдаев Лев Христофорович и к.т.н., зам. ген. директора по науке Мазилин Иван Владимирович) замечание: 1) о скоростях нагрева и охлаждения; 2) о выборе замещающих лантан РЗЭ; 3) о завышении значений теплоемкости флюоритов.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С.Коржинского» РАН (ИЭМ РАН) (д.х.н., проф., Зам. директора по научной работе Осадчий Евгений Григорьевич) замечание: 1) о правиле Неймана-Коппа.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (ННГУ) (д.х.н., проф., зав лабораторией НИИ Химии Смирнова Наталья

Николаевна) – замечание: 1) об обезвоживании образцов; 2) о погрешностях измерения теплоемкости; 3) о величине погрешности расчетов в таблице 3.

Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московской области «Университет «Дубна» (государственный университет «Дубна») (к.х.н., доц. Кафедры химии, новых технологий и материалов Полотнянко Наталья Александровна) замечание: 1) «о невоспроизводимом завышении результатов» в высокотемпературной области для метастабильных флюоритов; 2) о величине погрешностей расчетов в таблице 3; 3) об объединении двух выводов.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «СамГТУ») (д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии Кондратюк Игорь Мирославович) – вопрос: 1) об исследовании электрических свойств.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Брянский государственный университет им. академика И.Г. Петровского (д.ф.-м.н., проф., директор Учебно-исследовательского центра «Брянская физическая лаборатория» Новиков Владимир Васильевич) – без замечаний.

В поступивших отзывах отмечена новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость, а также ценность результатов диссертационной работы. Отмечен комплексный подход к изучаемым системам и высокая фундаментальная ценность проведенных исследований. Во всех отзывах отмечен частный характер замечаний, не влияющий на общую высокую оценку диссертационной работы, и соответствие диссертационной работы действующим требованиям, предъявляемым к работам такого уровня.

Соискатель имеет 16 опубликованных работ по теме диссертации, из них 3 статьи, опубликованных в профильных рецензируемых научных

журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и РИНЦ, и входящих в Перечень ВАК РФ. 13 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций. В опубликованных работах, в которые диссертант внес ведущий вклад, полностью отражены основные результаты диссертационной работы

(1. **Гагарин П.Г.** Термодинамические свойства $Dy_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ и $Ho_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ в области 10-340 К/ **П.Г. Гагарин**, А.В. Тюрин, В.Н.Гуськов, Г.Е.Никифорова, К.С. Гавричев, А.В.Шляхтина // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 1. – С.64-70;

2. **Гагарин П.Г.** Термодинамические свойства $p-Sm_2Zr_2O_7$ / **П.Г. Гагарин**, А.В. Тюрин, В.Н.Гуськов, А.В.Хорошилов, Г.Е.Никифорова, К.С. Гавричев // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 6. – С.632-638;

3. **Гагарин П.Г.** Термодинамические свойства $Er_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ в области 6-1400 К / **П.Г. Гагарин**, А.В. Тюрин, В.Н.Гуськов, Г.Е.Никифорова, К.С. Гавричев, А.В.Шляхтина // Неорганические материалы. – 2017. – Т.53. – № 9. – С.963-969;

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **определены** особенности формирования стабильных цирконатов лантаноидов со структурой типа «пирохлор» при использовании метода обратного осаждения;
- **получены** значения изобарной теплоемкости цирконатов лантаноидов, твердых растворов цирконатов со структурой пирохлора, а также твердых растворов со структурой флюорита в широком интервале температур;
- **рассчитаны** температурные зависимости термодинамических функций (энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса);
- **отмечены** границы применимости правила Неймана–Коппа при оценке теплоемкости твердых растворов;

- **показано** отсутствие структурных превращений в изученных веществах в широком диапазоне температур, важном для практического применения этих веществ.

Теоретическая значимость исследования состоит в том, что **получены** данные, дополняющие существующие базы термодинамических данных новыми сведениями, которые могут быть использованы для проведения термодинамических расчетов с участием изученных веществ. Применительно к проблематике диссертации:

1. В диссертационной работе на основе экспериментальных данных по теплоемкости **впервые рассчитаны** температурные зависимости стандартных термодинамических функций цирконата празеодима (10-1400 K), твердых растворов со структурой флюорита состава $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (Tb-Tm) и твердых растворов пироклоров $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$ (Ln=Nd, Sm, Gd, Dy).
2. Основываясь на полученных в работе данных, **продемонстрирована** применимость правила Неймана-Коппа для оценки теплоемкости твердых растворов цирконатов со структурой пироклора.
3. Диссертантом результативно **использован** комплексный подход к получению термически устойчивых образцов цирконатов лантаноидов и твердых растворов со структурами пироклора и флюорита.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- определены условия получения термодинамически стабильных цирконатов и твердых растворов на основе которых могут быть созданы материалы, имеющие широкие перспективы применения в качестве высокотемпературных функциональных материалов и, частности, термобарьерных покрытий для высокотемпературных сплавов,

- полученный массив термодинамических данных может быть использован для моделирования химических процессов с участием

изученных соединений, разработки технологии новых функциональных материалов и оценки их устойчивости в условиях экстремальных температур, а также при расчете теплофизических величин.

– показанное отсутствие фазовых превращений связанных со структурными изменениями в изученном интервале температур подтверждает возможность использования изученных веществ в высокотемпературных циклических процессах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– для экспериментальных работ:

- 1) Синтетические эксперименты были выполнены с применением общелабораторного оборудования, с использованием отработанной и воспроизводимой методики, что дает возможность проверки и подтверждения применимости синтетической методики, использованной в работе.
- 2) Физико-химический анализа был проведен на современном сертифицированном оборудовании мирового уровня, проходящем необходимые плановые процедуры поверки и калибровки по современным методикам.
- 3) Экспериментальные данные, полученные в диссертационной работе, согласуются с достоверными литературными сведениями, в тех случаях, когда таковые имеются и, если сравнение возможно и допустимо.
- 4) Показана воспроизводимость результатов экспериментов, выполненных в различных условиях
- 5) Использование современных методик обработки полученных экспериментальных данных позволяет утверждать о практически полном нивелировании нежелательных результатов в виде случайных погрешностей, выбросов и т.д.

– для теории:

- 1) Физико-химический анализ - общепризнанный фундаментальный подход, на который опирается теоретическая основа работы.

2) Экспериментальные и расчетные значения термодинамических функций, полученные в диссертационной работе, по точности и достоверности соответствуют стандартам признанных мировых центров калориметрических исследований, не противоречат известным фактам, а существенно их дополняют в области получения надежных термодинамических данных и могут быть рекомендованы для пополнения термодинамических баз данных.

Личный вклад диссертанта состоит в участии в проведении основного объема описанных в работе экспериментальных и теоретических исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных данных, подготовке и оформлении публикаций. Постановка задач исследования, определение способов их решения, планирование и постановка эксперимента и обсуждение всех полученных результатов происходило при непосредственном участии автора.

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.

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация Гагарина П.Г. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача в области физической химии, связанная с разработкой термодинамических основ получения и применения новых функциональных материалов на основе соединений и твердых растворов диоксида циркония и оксидов лантаноидов.

Диссертационная работа Гагарина Павла Георгиевича соответствует критериям, установленным п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, (с изменениями от 21.04.2016 - постановление Правительства РФ №335), а ее автор является

высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - «физическая химия».

На заседании от «18» октября 2018 г. диссертационный совет принял решение присудить Гагарину Павлу Георгиевичу учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 8 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 18, против нет, недействительных бюллетеней нет (протокол заседания счетной комиссии №18а от 18.10.2018).

Зам. председателя диссертационного совета,
д.х.н.



Гавричев Константин Сергеевич

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук,



Рюмин Михаил Александрович

«18» октября 2018 г.

