

Чл.-корр.РАН

Зам.директора ИОНХ РАН

УТВЕРЖДАЮ

К.Ю. Жижин

«09» июня 2018 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Диссертация Гагарина Павла Георгиевича «ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СОЕДИНЕНИЙ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДОВ ЛАНТАНОИДОВ И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ» выполнена в лаборатории термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН.

В период подготовки диссертации аспирант Гагарин П.Г. обучался в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Гагарин П.Г. окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова» по специальности 240603 «Химия технология редких элементов и материалов на их основе».

Он поступил в очную аспирантуру ИОНХ РАН с 01.09.2014 по 31.08.2018 г. со сроком обучения 4 года. Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов № 25/18 выдано 08 июня 2018 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Научный руководитель Гуськов Владимир Николаевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории термического анализа и калориметрии Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения диссертационной работы принято следующее заключение:

#### **Выписка из протокола № 4**

заседания расширенного коллоквиума лаборатории термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН с участием сотрудников лаборатории физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений ИОНХ РАН, лаборатории легких элементов и кластеров ИОНХ РАН от 08 июня 2018 г.

#### ПРИСУТСТВОВАЛИ:

зав. лаб., д.х.н. Гавричев К.С., (председатель коллоквиума); с.н.с., к.х.н. Рюмин. М.А. (секретарь коллоквиума), в.н.с., Гуськов В.Н. (научный руководитель работы), академик РАН Кузнецов Н.Т., академик РАН Новоторцев В.М., чл.-корр РАН Иванов В.К., чл.-корр. РАН Жижин К.Ю., д.х.н., профессор РХТУ Соловьев С.Н., д.т.н., профессор РТУ МИТХТ Буслаева Т.М., зав.лаб., проф., д.х.н. Алиханян А.С., г.н.с., д.х.н. Ефименко И.А., в.н.с., д.х.н. Егорышева А.В., с.н.с., к.х.н. Малкерова И.П., с.н.с., к.х.н. Грибченкова Н.А., с.н.с., к.х.н. Тюрин А.В., с.н.с., к.х.н. Хорошилов А.В., н.с. Никифорова Г.Е., м.н.с. Гайтко О.М., асп. Морозова Е.А., н.с. Крицкая А.П., инженер-исследователь Брюханова К.И., асп. Сморгочков К.Г., зав.аспирантурой НОЦ ИОНХ РАН Терехова А.Н.

Всего: 23 человека, из них 11 докторов наук

СЛУШАЛИ: доклад Гагарина П.Г. на тему «ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СОЕДИНЕНИЙ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДОВ ЛАНТАНОИДОВ И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ»

В обсуждении доклада приняли участие г.н.с., д.х.н. Ефименко И.А., д.х.н., профессор РХТУ Соловьев С.Н., зав.лаб., проф., д.х.н. Алиханян А.С., академик РАН Кузнецов Н.Т., в.н.с., Гуськов В.Н.

По докладу были заданы следующие вопросы:

1. г.н.с., д.х.н. Ефименко И.А.

Является ли метод обратного осаждения Вашим изобретением или Вы как-то усовершенствовали его?

2. г.н.с., д.х.н. Ефименко И.А.

Какие из соединений, представленных в таблице, Вами изучены впервые?

3. академик РАН Кузнецов Н.Т.

Почему формульная запись для флюоритов и пирохлоров разная?

4. д.х.н., профессор РХТУ Соловьев С.Н.

Каким способом Вы экстраполировали экспериментальную теплоемкость к 0 К?

5. д.х.н., профессор РХТУ Соловьев С.Н.

Какова точность измерений изобарной теплоемкости?

6. проф., д.х.н. Алиханян А.С.

Как Вы объясняете потерю массы при ТГ-ДСК выше 1400 °С?

На все вопросы были даны исчерпывающие ответы.

## ОЦЕНКА ВЫПОЛНЕННОЙ СОИСКАТЕЛЕМ РАБОТЫ

Целью диссертационной работы Гагарина П.Г. являлась разработка термодинамических основ получения новых высокотемпературных функциональных материалов на основе соединений и твердых растворов диоксида циркония и оксидов лантаноидов. Актуальность поставленной работы заключается в том, что в течение последних десятилетий повышенный интерес представляет разработка химически инертных тугоплавких материалов для создания различных функциональных керамик, огнеупоров и термобарьерных покрытий, способных работать при высоких температурах. По жаростойкости в окислительной атмосфере оксидная керамика наиболее устойчива, поэтому высокотемпературные оксидные материалы, способы их получения и свойства являются объектами особого внимания. С разработкой новых керамических теплозащитных материалов, превосходящих по функциональным свойствам стабилизированный иттрием диоксид циркония (YSZ), связывают повышение эффективности энергетических установок. Анализ литературных данных по свойствам соединений и твердых растворов оксидов лантаноидов и диоксида циркония показывает, что по химической стойкости, низкой теплопроводности, термической стабильности и другим характеристикам материалы на основе этих соединений могут рассматриваться как альтернатива (YSZ). Высокая практическая значимость этих веществ обеспечивается отсутствием фазовых переходов в широком температурном интервале. Помимо подходящих для создания термобарьерных слоев теплофизических свойств, они рассматриваются как новые твердые электролиты с высокой кислород-ионной проводимостью, проявляют диэлектрические, пьезо- или ферроэлектрические, а также флюоресцентные и фосфоресцентные свойства, могут быть использованы как материалы электронной техники, а также как катализаторы. Их радиационная стойкость может быть использована для иммобилизации радиоактивных отходов и пр. Учитывая не слишком широкую доступность большинства лантаноидов, приоритетным направлением

применения следует считать пленки и покрытия. Перспективы использования оксидных материалов, как в виде объемных образцов, так и пленок, 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 этих условиях, и, прежде всего, при высоких температурах, представляет серьезную проблему, поэтому наиболее предпочтительно проведение термодинамического моделирования. Основу для таких расчетов составляют данные по температурной зависимости теплоемкости, энтропии, приращения энтальпии и свободной энергии Гиббса, однако необходимые для проведения таких расчетов и оценок термодинамические свойства соединений и твердых растворов диоксида циркония и оксидов лантаноидов изучены недостаточно полно, а для ряда веществ и вовсе отсутствуют. В качестве объектов исследования были выбраны поликристаллические цирконаты лантаноидов со структурой пироклора  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (La-Gd),  $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$  (Ln=Nd, Sm, Gd, Dy) и твердые растворы со структурой флюорита  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$  (Tb-Tm). Достижение указанной цели включает в себя решение следующих задач:

- Синтез однофазных образцов соединений и твердых растворов диоксида циркония и оксидов лантаноидов
- Идентификация образцов: РФА, ДСК, РЭС, электронная микроскопия.
- Изучение термического поведения цирконатов и твердых растворов в диапазоне температур 300-1700 К методами ДСК и РФА.
- Измерение изобарной теплоемкости  $C_p$  методами адиабатической (10-340 К) и дифференциальной сканирующей калориметрии (>340 К).
- Сглаживание экспериментальных значений теплоемкости и расчет термодинамических функций: энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса.

Научная новизна работы состоит в том, что были

- определены 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 необходимые условия для получения цирконатов со структурой пироклора;
- 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;

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

- определена температурная зависимость (290-1170 К) параметров кубической ячейки твердого раствора  $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$  (флюорит) и рассчитан линейный коэффициент термического расширения.

Практическая значимость работы заключается в том, что проведенные исследования на синтезированных и идентифицированных образцах соединений и твердых растворов диоксида циркония и оксидов всего ряда лантаноидов (за исключением церия, прометия, иттербия и лютеция) позволили определить температурные зависимости теплоемкости и рассчитать термодинамические функции этих веществ в интервале температур ~5-1400 К. 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.

На защиту вынесены следующие положения:

1. Особенности синтеза методом обратного осаждения кристаллических равновесных цирконатов лантаноидов со структурой пирохлора  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (La-Gd), твердых растворов со структурой флюорита состава  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$  (Tb-Tm) и твердых растворов со структурой пирохлора  $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$  (Nd, Sm, Gd, Dy) и необходимые условия получения соединений со структурой пирохлора.
2. Подтверждение отсутствия структурных превращений изученных веществ в температурном интервале ~5-1700 К.
3. Результаты измерения изобарной теплоемкости методом адиабатической калориметрии при низкой (5-340 К) и методом ДСК при высоких температурах (340-1400 К).
4. Результаты расчета термодинамических функций соединений и твердых растворов диоксида циркония и оксидов лантаноидов со структурами флюорита и пирохлора – приращение энтальпии, энтропия и приведенная энергия Гиббса, а также стандартные свойства при 298.15 К.

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., которые представляют личный вклад автора. 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.

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.

Основные результаты изложены в 3 статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК, а также 13 тезисах докладов на научных конференциях.

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, А.В. Хорошилов, Г.Е. Никифорова, К.С. Гавричев // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 9. – С. 963-969.
4. Гагарин, П.Г. Синтез и свойства цирконатов лантанидов в структуре пирохлора / П.Г. Гагарин, А.В. Тюрин // Тезисы докладов V конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва. – 2015. – С. 40.
5. Gagarin P.G. Synthesis and properties of lanthanide zirconate with pyrochlore structure / P.G. Gagarin, A.V. Shlyakhtina, A.V. Tyurin, V.N. Guskov // Abstracts of the XX international conference on chemical thermodynamics in Russia, Nizhny Novgorod. – 2015. – P. 106.
6. Гавричев, К.С. Термодинамические и структурные свойства цирконатов лантаноидов / К.С. Гавричев, В.Н. Гуськов, П.Г. Гагарин, А.В. Шляхтина // 10-й Всероссийский

симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Санкт-Петербург. – 2015. – С. 210.

7. Гагарин, П.Г. Термодинамические свойства цирконата неодима  $Nd_2Zr_2O_7$  / П.Г. Гагарин, А.В. Тюрин // VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва. – 2016. – С. 47-48.

8. Gagarin, P.G. Thermodynamic properties of zirconates lanthanides / P.G. Gagarin, A.V. Turin, V.N. Guskov, J.V. Dobrokhotova, K.S. Gavrichev // International conference on thermal analysis and calorimetry in Russia (RTAC-2016), St. Petersburg. – 2016. – P. 211-213.

9. Гагарин, П.Г. Термодинамические свойства  $Sm_2Zr_2O_7$  / П.Г. Гагарин, А.В. Тюрин, В.Н. Гуськов, К.С. Гавричев, А.В. Хорошилов // VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва. – 2017. – С. 45-46.

10. Гагарин, П.Г. Теплоемкость цирконата самария при 10-1400 К / П.Г. Гагарин, А.В. Тюрин, В.Н. Гуськов, К.С. Гавричев, А.В. Хорошилов, Г.Е. Никифорова // Труды научного семинара памяти профессора И.Л. Ходаковского, сборник материалов, Дубна. – 2017. – С. 23-25.

11. Gagarin, P.G. High-temperature heat capacity of  $LaLnZr_2O_7$  solid solutions / P.G. Gagarin, A.V. Khoroshilov, V.N. Guskov, K.S. Gavrichev // XXI International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT-2017), Novosibirsk. – 2017. – P. 129.

12. Gavrichev, K.S. Heat capacity and thermodynamic properties of zirconates of lanthanides / K.S. Gavrichev, P.G. Gagarin, V.N. Guskov // 4th Central and eastern Europe conference on thermal analysis and calorimetry (CEEC-TAC4) Moldova, Chisinau. – 2017. – P. 270.

13. Гагарин, П.Г. Термические и термодинамические свойства цирконатов лантаноидов со структурой пирохлор  $Ln_2Zr_2O_7$  / П.Г. Гагарин, В.Н. Гуськов, А.В. Тюрин, К.С. Гавричев, Г.Е. Никифорова // VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва. – 2018. – С.

14. Гагарин, П.Г. Термодинамические свойства твердых растворов  $Ln_2O_3 \cdot 2ZrO_2$  ( $Ln= Tb \dots Tm$ ) / П.Г. Гагарин, В.Н. Гуськов, А.В. Тюрин, К.С. Гавричев // Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Санкт-Петербург. – 2018. – С.189.

15. Хорошилов, А.В. Теплоемкость цирконатов и гафнатов лантаноидов при 340 – 1400 К / А.В. Хорошилов, П.Г. Гагарин, А.В. Гуськов, В.Н. Гуськов, К.С. Гавричев // VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», Тверь. – 2018. – С. 417-418.

16. Гагарин, П.Г. Термодинамические свойства пирохлоров  $Ln_2Zr_2O_7$ , твердых растворов

$\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$  и  $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$  / П.Г. Гагарин, А.В. Тюрин, В.Н. Гуськов, К.С. Гавричев, Д.Ю. Григораш // VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», Тверь. – 2018. – С. 96-97.

Коллоквиум рекомендует утвердить в качестве оппонентов настоящей диссертационной работы:

д.х.н., профессора, заслуженного деятеля науки РФ Дробота Дмитрия Васильевича, МИРЭА-РТУ, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова.

д.х.н., профессора Зломанова Владимира Павловича, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова.

Рекомендовать в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова.

#### ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертация Гагарина Павла Георгиевича «ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СОЕДИНЕНИЙ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДОВ ЛАНТАНОИДОВ И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, полностью соответствует требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями на 2016 г.), соответствует паспорту специальности и рекомендуется к защите на Диссертационном совете Д 002.021.02.

Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума лаборатории термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН с участием сотрудников лаборатории физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений ИОНХ РАН, лаборатории легких элементов и кластеров ИОНХ РАН от 08 июня 2018 г.

Присутствовало на заседании 23 чел. Результаты голосования: «за» 23 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» 0 чел., протокол № 4 от 08 июня 2018 г.

Председатель коллоквиума, д.х.н.



Гавричев К.С.

Секретарь коллоквиума, к.х.н.

Рюмин М.А.