

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОПОНЕНТА

на диссертационную работу Пьяе Пьо «Гетерофазный синтез гидроксидов циркония», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»

### 1. Актуальность темы исследования

Нанокристаллический диоксид циркония благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам находит широкое применение как основа различных высокоэффективных функциональных и конструкционных материалов. Для получения наноструктурированных порошков  $ZrO_2$ , а также цирконий содержащих соединений в настоящее время широко применяют методы «мягкой химии», в которых в качестве прекурсоров используются гидроксиды циркония. Важным условием при этом является воспроизводимость состава и строения гидроксидного прекурсора, определяющих требуемые структуру и характеристики диоксида Zr и, соответственно, свойства получаемых на его основе материалов. В этом отношении хорошо зарекомендовал себя метод гетерофазной конверсии твердых солей циркония в гидроксид в результате их обработки водными растворами аммиака или щелочей. В частности, при применении данного метода к гексафтороцирконату калия получают обогащенные цирконием хорошо фильтрующиеся и отмываемые от примесей осадки гидроксида, что позволило реализовать данный подход в промышленности при получении циркония высокой чистоты. Вместе с тем, многие важные вопросы, связанные с влиянием параметров гетерофазной конверсии фтор- и хлорсодержащих соединений циркония на кинетические особенности ее протекания, на свойства гидроксида Zr и закономерности его превращения в диоксид при термообработке остаются малоизученными. С этих позиций тема диссертационной работы Пьяе Пьо, посвященной комплексному исследованию гетерофазной конверсии фтороцирконатов щелочных металлов и аммония, а также оксихлорида циркония, несомненно, является актуальной.

### 2. Научная новизна диссертационной работы

Следует отметить следующие наиболее важные результаты, определяющие научную новизну диссертационной работы Пьяе Пьо. Во-первых, впервые установлено, что степень гетерофазной конверсии фтороцирконатов в гидроксид циркония в сопоставимых условиях определяется ионным радиусом однозарядного катиона в составе фтороцирконата и возрастает в ряду  $K^+ < NH_4^+ < Cs^+$ . Определены формы гидроксида Zr – продукта конверсии гекса- и гептафтороцирконатов раствором KOH. Выявлено, что

кристаллоподобный гидроксид наследует морфологию кристаллов исходных соединений циркония. Во-вторых, на основе авторских данных по степени протекания процесса в зависимости от природы основания, соотношения реагентов, температуры и концентрации раствора, размера кристаллов фтороцирконата предложен механизм гетерофазной конверсии  $K_2ZrF_6$ . Показано, что процесс протекает в диффузионной области, и он наиболее адекватно описывается в рамках модели Журавлева-Лесохина-Темпельмана. В-третьих, установлены зависимости между параметрами проведения гетерофазной конверсии (температура, вид основания, его концентрация и др.) оксихлоридов циркония, содержащих различные количества кристаллизационной воды, с одной стороны, и строением, составом и свойствами гидроксида циркония – с другой.

### **3. Практическая значимость полученных результатов**

Практическая значимость результатов определяется тем, что в диссертации разработаны режимы проведения гетерофазной конверсии соединений циркония, реализующихся во внедренных и перспективных технологиях переработки циркониевого минерального сырья. Продуктом предложенных вариантов гетерофазной конверсии фтор- и хлорсодержащих соединений циркония является гидроксид циркония с необходимыми характеристиками, обеспечивающими при его термической обработке в области температур не выше  $700^\circ\text{C}$  получение монофазного метастабильного нанокристаллического  $t\text{-ZrO}_2$ , востребованного в современных наукоемких отраслях промышленности (производство высокопрочной керамики, сорбентов, катализаторов и др.).

### **4. Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку она обеспечена использованием правильно выбранных как методологических подходов, так и взаимодополняющих методов исследования, включая рентгенофазовый анализ, лазерную гранулометрию, сканирующую электронную микроскопию, дифференциальный термический анализ с масс-спектрометрическим определением состава газовой фазы и др.

### **5. Объем и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 82 наименований. Работа изложена на 145 страницах, включает 12 таблиц и 113 рисунков.

## 6. Оценка содержания диссертации

Содержание диссертации полностью отвечает поставленным задачам.

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

**В главе 1** рассмотрены литературные данные, относящиеся к методам синтеза гидроксида циркония, формам его существования, фазовым превращениям при термообработке, а также применению гидроксида и диоксида циркония.

**Глава 2** содержит описание исходных веществ и реактивов. В ней приведены также методики, приборы и оборудование, использованные для проведения экспериментов.

**В главе 3** исследована гетерофазная конверсия фтороцирконатов аммония, калия и цезия, а также свойства продукта конверсии - кристаллоподобного гидроксида циркония. Описан синтез монофазных гекса- и гептафтороцирконатов с близким средним размером кристаллов, изучена их реакционная способность по отношению к растворам оснований, охарактеризована динамика изменения фазового и химического состава продуктов конверсии при стехиометрическом соотношении реагентов и при избытке основания. Установлены формы гидроксида циркония для разных фтороцирконатов, и убедительно показано наследование гидроксидом морфологических особенностей кристаллов исходных соединений.

Особое внимание в данной главе уделено изучению влияния условий гетерофазной конверсии на синтез гидроксида циркония для технологически наиболее значимого соединения -  $K_2ZrF_6$ . Показано, что применение гидроксида калия более эффективно по сравнению с  $NaOH$  или  $NH_3 \cdot H_2O$ . Исследована кинетика гетерофазной конверсии гексафтороцирконата калия, рассчитаны константы скорости на основе уравнения Журавлева-Лесохина-Темпельмана для ряда температур, оценена кажущаяся энергия активации процесса, предложен его механизм.

**Глава 4** посвящена изучению процессов, протекающих при гетерофазной конверсии хлорсодержащих соединений циркония. Для октагидрата оксихлорида циркония и соединений, полученных его термической обработкой, исследована зависимость степени конверсии от длительности процесса. Выявлено, что реакционная способность оксихлоридов практически не зависит от их состава, при этом повышение температуры в интервале 25-85°C приводит лишь к незначительному росту степени конверсии.

Тщательно исследованы состав и свойства синтезированных гидроксидов: определено содержание в них ОН-групп, получены данные по зависимости объема осадка гидроксида от концентрации основания, установлен концентрационный порог перехода из гелеобразного в кристаллоподобное состояние, определены зависимости удельной поверхности гидроксида от температуры растворов и вида основания. Подробно охарактеризована морфология кристаллоподобного гидроксида циркония, характер агрегации его частиц, что позволило раскрыть механизм конверсии оксихлорида в гидроксид.

**В главе 5** изучены процессы фазообразования при нагревании кристаллоподобного гидроксида циркония в зависимости от условий его синтеза – природы исходного соединения, температуры раствора основания, длительности конверсии, температуры термообработки. По данным рентгеновской дифракции оценен размер кристаллитов полученной тетрагональной модификации диоксида циркония. В случае фтороцирконатов установлена тенденция роста содержания  $t\text{-ZrO}_2$  в образцах, прокаленных при  $700^\circ\text{C}$ , с увеличением продолжительности конверсии. Показано, что как для фтороцирконатов, так и для оксихлорида содержание тетрагональной модификации  $\text{ZrO}_2$  с повышением температуры раствора щелочи в области  $40\text{-}55^\circ\text{C}$  резко возрастает. На основе полученных данных выявлены оптимальные условия проведения гетерофазной конверсии и последующей термобработки гидроксида для получения максимального (100%) выхода нанокристаллического  $t\text{-ZrO}_2$ .

Диссертационная работа Пьяе Пью выполнена на современном экспериментальном и теоретическом уровне, оформлена в соответствии с существующими требованиями, написана с малым количеством опечаток. Автореферат по содержанию полностью отражает содержание диссертации. Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на 9 научных конференциях различного уровня, изложены в 12 научных публикациях, в том числе в 3 статьях в российских рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, включая 2 статьи в журналах, индексируемых Scopus и Web of Science.

## **7. Замечания по диссертационной работе**

По диссертации имеются следующие замечания:

1. При получении гидроксида циркония методом гетерофазной конверсии происходит его карбонизация в результате поглощения заметного количества атмосферного  $\text{CO}_2$ , вероятно, в виде карбонатных (гидрокарбонатных) групп. О карбонизации образцов свидетельствуют, в частности, данные термического анализа продуктов гетерофазной

конверсии  $K_2ZrF_6$  с масс-спектрометрическим определением состава выделяющихся газов (с. 118, рис. 5.9 и с. 119, рис. 5.10). Не исключено, что поглощенный углекислый газ влияет на образование  $ZrO_2$  при нагревании гидроксида. Так, из данных, приведенных на с. 118-120, следует, что с ростом температуры конверсии, в целом, увеличивается количество поглощенного  $CO_2$ , а экзопик кристаллизации диоксида циркония на кривых ДТА смещается в область более высоких температур, причем он сопровождается выделением углекислого газа, и одновременно растет содержание тетрагонального  $ZrO_2$  в продуктах термообработки. В этой связи дополнительную полезную информацию о формировании и термоэволюции продуктов конверсии, в том числе об их карбонизации и декарбонизации, мог бы дать метод ИК-спектроскопии, который, к сожалению, в работе не применялся.

2. Для фтороцирконата калия (с. 120, рис. 5.12) и оксихлорида циркония (с. 128, рис. 5.21) гетерофазная конверсия примерно в одной и той же относительно узкой области температур раствора щелочи (40-55°C) приводит к довольно резкому повышению выхода тетрагонального диоксида циркония при термообработке. Возможно, этот факт заслуживает более подробного рассмотрения с точки зрения предложенного механизма гетерофазной конверсии.
3. Одной из основных характеристик полученного в диссертационной работе  $t-ZrO_2$  является средний размер его кристаллитов, который рассчитывался по уширению пиков рентгеновской дифракции. Целесообразно было бы на примере одного-двух образцов подтвердить результаты расчета данными просвечивающей электронной микроскопии.
4. Замечания по оформлению и опечатки:
  - с. 29, рис. 1.13: при обозначении оси абсцисс не указаны единицы измерения;
  - с. 33: в подписи к рис. 1.15 вместо «данные РФА [30]» должно быть «фазовый состав [52]», а в подписи к рис. 1.16 вместо ссылки [30] также должна быть указана ссылка [52];
  - с. 41, второй абзац: вместо «рис. 1.19, а» должно быть «рис. 1.21, а»;
  - с. 74, последний абзац: вместо «NaF» должно быть « $NH_4F$ »;
  - с. 118, рис. 5.9: для кривых ДТА не указано направление экзо (эндо) эффектов.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер, не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку работы.

## 9. Заключение

Диссертационная работа Пьяе Пью «Гетерофазный синтез гидроксидов циркония» по своему содержанию соответствует паспорту специальности 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» в части формулы специальности «Редкие элементы

(как геохимическое и технологическое понятие). Особенности их химического поведения в технологических процессах» и области исследования «Получение промежуточных соединений необходимой степени чистоты, гранулометрического состава и т.п. для производства металла или изделий. Физико-химические основы синтеза материалов на основе редких металлов и производства изделий из них».

Диссертация Пьяе Пьо представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены новые научно обоснованные технологические решения задачи конверсии галогенсодержащих соединений циркония в маловодный кристаллоподобный хорошо фильтрующийся гидроксид, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – **Пьяе Пьо** – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, доцент,  
Руководитель отдела технологии  
силикатных материалов Института химии и  
технологии редких элементов и  
минерального сырья им. И.В. Тананаева –  
обособленного подразделения  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Федерального исследовательского центра  
«Кольский научный центр Российской  
академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН)

\_\_\_\_\_ /  
**Калинкин Александр Михайлович**

Адрес: 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, 26а

Телефон: +7 (81555) 79-523

e-mail: a.kalinkin@ksc.ru

Подпись Калинкина А.М. удостоверяю:  
Ученый секретарь ИХТРЭМС КНЦ РАН,  
к.т.н.



\_\_\_\_\_ /  
Васильева Т.Н.

“22” января 2021 г.