

## ОТЗЫВ

официального оппонента д. х. н. Уракаева Фарита Хисамутдиновича на диссертационную работу Балякина Константина Викторовича «Синтез цирконатов щелочноземельных металлов с применением механоактивации», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 - химия твердого тела

Цирконаты щелочноземельных металлов  $MZrO_3$  (M - Ca, Sr, Ba) стехиометрического состава и модифицированные различными добавками являются важной группой соединений, которые используются для получения теплозащитных покрытий, катализаторов (и фотокатализаторов для разложения воды), а также как основа керамических материалов для конденсаторов, чувствительных газовых сенсоров и других высокотехнологичных устройств. Совершенствование способов синтеза цирконатов кальция, стронция и бария, в том числе на основе механохимических подходов, является актуальной задачей. В этой связи необходимо отметить еще одно обстоятельство, связанное с минеральными циркониевыми ресурсами и технологией их переработки. В настоящее время в РФ единственным промышленным источником циркония является Ковдорский горно-обогатительный комбинат, выпускающий концентрат природного диоксида циркония - минерала бадделеита. Практически весь выпускаемый этим предприятием бадделеитовый концентрат экспортируется, а потребности РФ в цирконии удовлетворяются за счет импорта другого циркониевого минерала - циркона  $ZrSiO_4$ .

Переработка бадделеита может быть достигнута спеканием бадделеита с карбонатом или оксидом кальция с получением растворимого в соляной кислоте цирконата кальция  $CaZrO_3$ . Недостатком этого способа является высокая температура процесса спекания ( $1200^\circ C$ ), что является одним из ограничительных факторов, сдерживающих возможный химико-технологический передел бадделеита.

Научная и практическая значимость диссертационной работы Балякина К.В. определяется тем, что в ней впервые выявлены кинетические закономерности твердофазного синтеза цирконатов щелочноземельных металлов, как с применением, так и без применения предварительной механической активации реагентов. На основе анализа полученных результатов предложен способ получения цирконатов кальция, стронция и бария при

пониженных температурах. Важно подчеркнуть, что снижение температуры синтеза позволило при обеспечении полноты протекания реакции сохранить нанокристаллическую структуру цирконатов, что соответствует требованиям современных керамических технологий.

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка цитируемой литературы из 152 наименований. Объем диссертации составляет 137 страниц, включая 48 рисунков и 19 таблиц.

В главе 1 (литературный обзор) рассмотрены особенности реакций между твердыми веществами и методы изучения кинетики твердофазных реакций. Значительное внимание автор уделил критическому рассмотрению механизмов и кинетических моделей твердофазных механохимических и механически активированных реакций. В обзоре также описаны свойства цирконатов щелочноземельных металлов, методы их синтеза и области применения. Автором сделан вывод, что твердофазный синтез  $MZrO_3$  в сочетании с предварительной механической активацией реагентов по сравнению с другими способами их получения (синтез в ионном расплаве, гидротермальный и сольвотермический синтез, золь-гель синтез, сжигание с использованием органических соединений и др.) обладает рядом существенных преимуществ.

По сравнению с традиционным твердофазным синтезом применение механической активации позволяет уменьшить температуру образования соединений. Кроме того, не требуется применения дорогих растворителей, дополнительной трудоемкой очистки конечного продукта, а также переработки образующихся растворов и утилизации отходов. На основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

В главе 2 описаны использованные реактивы, физико-химические методы исследования, методики проведения механической активации и получения экспериментальных кинетических данных. Следует отметить, что в экспериментах по нагреванию исходных и механически активированных реагентов, Балякиным К.В. была использована усовершенствованная им методика определения продолжительности изотермической выдержки с учетом поправки на начальный политермический прогрев образца.

Глава 3 посвящена сравнительному изучению кинетических и других закономерностей твердофазного синтеза цирконатов кальция, стронция и бария с применением и без применения механической активации реагентов - диоксида циркония и карбоната соответствующего щелочноземельного металла.

Прежде чем приступить к получению и обработке экспериментальных данных по синтезу цирконатов щелочноземельных металлов с применением механической активации, Балякин К.В. провел подготовительную работу. Для обеспечения корректности кинетических исследований были исследованы морфология образцов исходного диоксида циркония, а также зависимость удельной поверхности образцов  $ZrO_2$  от температуры и продолжительности нагревания. В широком температурном интервале сделаны расчеты энергий Гиббса и энтальпий реакций, реализующихся при синтезе цирконатов щелочноземельных металлов. Это позволило сопоставить энергетику протекающих реакций в зависимости от природы катиона щелочноземельного металла и в дальнейшем использовать эти данные для интерпретации полученных результатов. Для каждого из трех цирконатов были получены уточненные кинетические данные по твердофазному синтезу без применения механической обработки, которые послужили стандартом для оценки влияния предварительной механической активации на скорость синтеза. Анализ данных по степени протекания реакции проводился в сопоставлении с результатами комплексного термического анализа реакционных смесей и результатами термодинамических расчетов. В диссертации впервые в интервале температур 950-1050°C обнаружена инверсия относительной скорости образования  $SrZrO_3$  и  $BaZrO_3$ , причины которой связаны с проявлением эффекта Хедвала и с особенностями механизмов протекающих реакций. Также установлено, что для синтеза без применения и с применением механической активации для  $CaZrO_3$  и  $SrZrO_3$  кинетика реакций описывается уравнением Журавлёва-Лесохина-Темпельмана, а для  $BaZrO_3$  - уравнением сжимающейся сферы.

Оригинальные результаты были получены при анализе влияния механической активации реагентов на кинетические закономерности синтеза  $CaZrO_3$ , которым, в отличие от таковых для  $SrZrO_3$  и  $BaZrO_3$ , не препятствует феномен эффекта Хедвала. На основе макрокинетической модели синтеза с применением механической активации удалось выявить количественную взаимосвязь между константами скорости синтеза цирконата кальция при различных продолжительностях механической обработки, величиной межфазной поверхности реагентов и долей избыточной энергии, накопленной реакционной смесью в ходе механической активации в виде структурных дефектов. Это позволило рассчитать зависимость энергии активации реакции синтеза цирконата кальция от времени механической обработки.

Продуктивным является раздел диссертации Балякина К.В., посвященный получению нанокристаллических цирконатов кальция, стронция и бария, в котором на основе выполненных кинетических исследований определены условия механической активации и отжига реагентов, при которых синтез цирконатов протекает полностью и одновременно имеется возможность регулирования размеров областей когерентного рассеяния (кристаллитов) продуктов синтеза в нанометровом диапазоне. Следует отметить, что вычисленный методом Вильямсона-Холла усредненный размер кристаллитов синтезированных цирконатов щелочноземельных металлов, хорошо согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Кинетические закономерности твердофазного синтеза цирконата кальция с применением предварительной механической активации, установленные К.В. Балякиным, были использованы для оптимизации разложения минерала бадделеита (Ковдорское месторождение, Мурманская область). В результате Балякиным К.В. в соавторстве был разработан защищенный патентом РФ способ разложения бадделеитового концентрата. Данный способ включает механическую активацию его смеси с карбонатом кальция, что позволило снизить температуру образования цирконата кальция в ходе последующего прокаливания по сравнению с известным способом на 200-250°C.

По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, входящих в базу Web of Science и список ВАК, 10 статей в сборниках докладов конференций и 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

По диссертационной работе Балякина К.В. есть следующие замечания:

1. Проведение предварительной механической активации цирконатов щелочноземельных металлов в планетарной мельнице со стальной фурнитурой приводит к натиру железа. Целесообразно было бы оценить, как может сказаться загрязнение железом на свойства функциональных материалов на основе полученных цирконатов.
2. Рассчитанные по справочным данным температурные зависимости стандартных энергий Гиббса реакций образования цирконатов кальция, стронция и бария, а также термолиза карбонатов, следовало бы дополнить оценкой погрешности вычисленных термодинамических характеристик.
3. Есть и наличие грамматических и стилистических ошибок на страницах: 19 (две); 24 (1); 25 (1); 41 (вместо [69] должно быть [70]); 73 (1); 74 (1); 77 (1).

4. В представленном оппоненту экземпляре диссертации отсутствует страница 35.

Содержание автореферата соответствует основным положениям, изложенным в диссертации.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, и является научно-квалификационной работой, которая содержит новые научные результаты, способствующие развитию методов синтеза важной группы соединений - нанокристаллических цирконатов щелочноземельных металлов, а также усовершенствованию методов переработки бадделеитового концентрата. Автор диссертации Балякин Константин Викторович, несомненно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 - химия твердого тела.

Официальный оппонент, ведущий научный сотрудник,

доктор химических наук



Ураев Фарит Хисамутдинович

Почтовый адрес: проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090

Тел. + 7 383 333-20-07; E-mail: uraev@igm.nsc.ru

ФГБУН «Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского  
Отделения Российской Академии Наук» (ИГМ СО РАН)

Подпись Ураева Фарита Хисамутдиновича заверяю,  
ученый секретарь ИГМ СО РАН

к. г.-м. н

Тычков Николай Сергеевич

«24» августа 2015 г.