

«УТВЕРЖДАЮ»
Ректор РХТУ им. Д. И. Менделеева,
доктор химических наук
А. П. _____
2020г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Пьяе Пьо на тему «Гетерофазный синтез гидроксидов циркония» по научной специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

В процессе подготовки диссертации Пьяе Пьо «01» июня 1992 года рождения являлся аспирантом кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева с 01.09.2016 года по настоящее время.

Справка об обучении выдана РХТУ им. Д. И. Менделеева в 2020 году.

Научный руководитель – кандидат химических наук (специальность 05.17.02), доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева Жуков Александр Васильевич.

По результатам рассмотрения диссертации Пьяе Пьо на тему: «Гетерофазный синтез гидроксидов циркония» принято следующее заключение.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что гидроксид циркония является прекурсором наноструктурированных оксидов циркония (в том числе низкотемпературного метастабильного тетрагонального ZrO_2), используемых в производстве катализаторов и их носителей, люминофоров, керамики и т.п., что предполагает наличие определенных свойств.

Наиболее широко используемый метод осаждения из водных растворов позволяет получать зачастую гелеобразные, сильно гидратированные, плохо фильтрующиеся и отмывающиеся от примесей осадки, и является неэффективным в случае прекурсоров, в которых цирконий входит в состав комплексного аниона с фтором. Поэтому на практике вместо него более эффективным оказался метод, основанный на обработке твердой соли циркония раствором основания – метод гетерофазной конверсии (ГК), позволяющий получать маловодные гидроксиды с высоким содержанием циркония.

Маловодный гидроксид медленнее стареет, дольше сохраняет способность растворяться в кислотах, обладает ионообменными свойствами.

Несмотря на очевидные достоинства метода, информация о закономерностях процесса конверсии соединений циркония и фтороцирконатов щелочных элементов, отсутствует.

Научная новизна заключается в следующем:

1. Изучено влияние условий гетерофазной конверсии фтор- и хлорсодержащих соединений циркония на синтез гидроксида циркония, а также температуры термообработки на фазовый состав и характеристики продуктов термоэволюции. Показано, что фазовый состав оксида циркония определяется главным образом температурой процесса ГК и температурой термообработки гидроксида.

2. Впервые исследовано влияние состава фтороцирконата на его гетерофазную конверсию в кристаллоподобный гидроксид циркония. Установлено, что в сопоставимых условиях степень конверсии в гидроксид циркония зависит от ионного радиуса катиона фтороцирконата и увеличивается в ряду $K^+ < NH_4^+ < Cs^+$. Синтезированный из гексафтороцирконатов гидроксид близок по составу к δ -форме ($ZrO_{1,5}(OH)$), а из гептафтороцирконатов является смесью γ - ($ZrO(OH)_2$) и δ -формы. Показано наследование кристаллоподобным гидроксидом морфологии кристаллов прекурсоров.

3. Изучено влияние природы, концентрации, температуры основания, а также соотношения реагентов на кинетику гетерофазной конверсии K_2ZrF_6 в гидроксид циркония. Показано, что процесс ГК протекает в диффузионной области. Рассчитаны константы скорости по уравнению Журавлева-Лесохина-Темпельмана, изменяющиеся в пределах от $1,3 \cdot 10^{-3}$ до $4,3 \cdot 10^{-1}$ мин⁻¹ в зависимости от условий проведения ГК, и энергия активации процесса (50,1 кДж/моль).

4. Изучено влияние концентрации, количества и температуры раствора основания (аммиак, NaOH, KOH) на процесс гетерофазной конверсии кристаллогидратов оксихлорида циркония разного состава в гидроксид циркония, а также на его состав и характеристики. Установлено, что переход гидроксида циркония из гелеобразного в кристаллоподобное состояние происходит в интервале концентраций основания 0,4-0,6 моль/л, при этом состав гидроксида меняется с α - ($Zr(OH)_4$) на β -форму ($ZrO_{0,5}(OH)_3$), а в более концентрированных растворах – на γ -форму.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

Установлены режимы проведения гетерофазной конверсии фтор- и хлорсодержащих соединений циркония, важных для технологии разделения и очистки циркония от примесей, обеспечивающие получение кристаллоподобного наноструктурированного гидроксида циркония заданного

состава с удельной поверхностью 170-250 м²/г, термообработка которого при температуре ≤700°C приводит к получению монофазного метастабильного t-ZrO₂ с размером кристаллитов менее 20 нм. Полученные результаты могут быть использованы в технологии циркония при создании новых и совершенствовании существующих технологических схем получения гидроксида и диоксида циркония, используемых для создания керамических материалов, сорбентов, катализаторов или носители катализаторов, и других функциональных материалов.

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 12 печатных изданиях, из них 3 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus, Chemical Abstracts.

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Жуков А.В., Чижевская С.В., **Пьяе Пьо**. Гетерофазная конверсия K₂ZrF₆ в гидроксид циркония // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 7. С. 762-768. (Web of Science, Scopus)

2. Жуков А.В., Чижевская С.В., **Пьяе Пьо**, Панов В.А. Гетерофазный синтез гидроксида циркония из оксихлорида циркония // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 10. С. 1051-1058. (Web of Science, Scopus)

3. Жуков А.В., Чижевская С.В., **Пьяе Пьо**. Гетерофазный синтез гидроксидов циркония как альтернатива осадительным методам // Химическая промышленность сегодня. 2020. № 3. С. 42-47. (Chemical Abstracts)

Результаты диссертации представлены на 8 международных и всероссийских конференциях.

Публичные доклады на международных научных мероприятиях:

1. **Пьяе Пьо**, Жуков А.В., Чижевская С.В. Влияние условий гетерофазной конверсии K₂ZrF₆ в гидроксид циркония и его термоэволюцию / Сб. тезисов докладов по материалам XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга (Томск, 21-24 сентября 2020). Томск: Изд-во ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2020. С. 116-117.

2. **Пьяе Пьо**, Жуков А.В., Чижевская С.В. Влияние условий гетерофазного синтеза гидроксида циркония на его термоэволюцию / Сб. научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2020» (Минск, 9-10 января 2020). Минск: УО «БГТУ», 2020. С. 149-152.

3. Жуков А.В., Чижевская С.В., **Пьяе Пьо**, Мин Зин У. Кинетические закономерности гетерофазной конверсии K₂ZrF₆ в гидроксид циркония / XII

Международной конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2016-МКХТ» (Москва, 18-20 октября 2016). // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 6. С. 19-21.

4. **Пьяе Пьо**, Жуков А. В., Чижевская С. В. О влиянии размера кристаллов $K_2Z_6F_6$ на гетерофазную конверсию его в гидроксид циркония / XIII Международной конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2017-МКХТ» (Москва, 17-19 октября 2017). // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 10. С. 52–54.

5. **Пьяе Пьо**, Жуков А. В., Чижевская С. В. Синтез маловодного гидроксида циркония из $ZrCl_4$ / XIII Международной конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2017-МКХТ» (Москва, 17-19 октября 2017). // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 10. С. 55–57.

6. Жуков А.В., Чижевская С.В., **Пьяе Пьо**. Гетерофазные методы синтеза гидроксида циркония / XV Международной конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2019-МКХТ» (Москва, 5-7 ноября 2019). // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 1. С. 60-61.

Публичные доклады на всероссийских научных мероприятиях:

1. **Пьяе Пьо**, Жуков А.В., Чижевская С.В. Влияние природы фтороцирконатов на характеристики гидроксидов, синтезированных методом гетерофазной конверсии с участием КОН // Сб. тезисов докладов по материалам XXIII Всероссийской конф. молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 21-23 апреля 2020). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2020. С. 283.

2. Жуков А.В., Чижевская С.В., **Пьяе Пьо**, Мин Зин У. Некоторые аспекты гетерофазной конверсии $K_2Z_6F_6$ в гидроксид // Образование и наука для устойчивого развития. Научн. практ. конф. и школа. мол. ученых и студентов, посвященная 80-летию со дня рождения академика В.А. Легасова (Москва, 19-21 апреля 2016). Сборн. докл. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. Ч. 2. С. 56-59.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 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 в части области исследований «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».

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация Пьяе Пьо является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Пьяе Пьо; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Гетерофазный синтез гидроксидов циркония» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, состоявшемся «06» октября 2020 года, протокол № 4.

В обсуждении приняли участие: заведующий кафедрой Степанов С.И., профессор Чижевская С.В., профессор Трошкина И.Д., доцент Жуков А.В.

Принимало участие в голосовании 6 человек. Результаты голосования: «За» - 6 человек, «Против» - нет, воздержались - нет, протокол № 4 от «06» октября 2020 г.

Заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе,
д.х.н., профессор

Степанов С.И.

Секретарь кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, ведущий инженер, к.х.н.

Чибрикина Е.И.