

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
РХТУ.05.03 РХТУ им. Д.И. Менделеева
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № 21/20
решение диссертационного совета
от 11 февраля 2021 г., протокол № 1

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Пьяе Пью, представившего диссертационную работу на тему «Гетерофазный синтез гидроксидов циркония» по научной специальности 05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Принята к защите 18 декабря 2020 г, протокол № 4 диссертационным советом РХТУ.05.03 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 14 человек приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 94 ОД от 23 декабря 2019 г. с изменениями и дополнениями, внесенными приказами ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 549 А от 05 октября 2020 г., № 573 А от 14 октября 2020 г., № 781 А от 24 декабря 2020 г.

Соискатель Пьяе Пью, 01 июня 1992 года рождения, гражданин Республики Союза Мьянма, в 2016 году окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом серия 107718 номер 0608869, регистрационный номер 12, дата выдачи 06 июля 2016 года.

В 2020 году окончил аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». Справка об обучении выдана Российским химико-технологическим университетом имени Д.И. Менделеева в 2020 году. Временно не работает.

Диссертация выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель – кандидат химических наук Жуков Александр Васильевич, гражданин Российской Федерации, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент Петрова Ольга Борисовна, гражданин Российской Федерации, профессор кафедры химии и технологии кристаллов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего

образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,

доктор химических наук, доцент Калинин Александр Михайлович, гражданин Российской Федерации, 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».

Ведущая организация – Акционерное общество «Чепецкий механический завод».

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 12 научных работах (объем 44 с.), опубликованных соискателем, в том числе 3 статьи в публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных. Результаты работы апробированы на 6 международных и 2 российских конференциях. В публикациях по теме диссертационной работы представлены результаты исследования гетерофазной конверсии фтор- и хлорсодержащих соединений циркония в гидроксид циркония. Все работы опубликованы в соавторстве. Личный вклад автора составляет 50-55% и заключается в непосредственном участии в проведении экспериментов, анализе данных, обсуждении полученных результатов и оформлении текста работ.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пьо. Гетерофазная конверсия $K_2Z_6F_6$ 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*)

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв **официального оппонента**, доктора химических наук (05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники), доцента, профессора кафедры химии и технологии кристаллов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», **Петровой Ольги Борисовны**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1. По главам не сформулированы выводы, которые бы позволили воспринимать работу более структурированно.
2. В работе предварительно синтезированы фторцирконаты аммония, калия, натрия и цезия и оксихлориды циркония. Однако часть характеристики этих исходных

материалов отнесена к Главе 2, а часть к Главам 3 и 4 соответственно, где описана их ГК.

3. В Главе 5 высказаны предположения о положительном влиянии небольших концентраций примесей калия и натрия на фазовый состав и замедление роста кристаллитов оксида циркония. Было бы интересно оценить количественно концентрацию этих примесей, поскольку данная информация может быть полезной для разработки технологий и применения оксидов циркония.
4. В работе встречаются опечатки и мелкие недостатки. Так на рис. 5.28 (с. 132) отсутствует подпись оси ординат, при ссылке на электронные ресурсы (ссылка 77) отсутствует дата обращения.

В заключении указано, что диссертация Пьяе Пьо соответствует паспорту специальности 05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов и требованиям, установленным Положением 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.

2. Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (02.00.21 Химия твердого тела), доцента, руководителя 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» **Калинкина Александра Михайловича.** Отзыв положительный. Имеются замечания:

1. При получении гидроксида циркония методом гетерофазной конверсии происходит его карбонизация в результате поглощения заметного количества атмосферного 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 $t\text{-ZrO}_2$ 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 «NH₄F»;
 - с. 118, рис. 5.9: для кривых ДТА не указано направление экзо (эндо) эффектов.

В заключении указано, что диссертационная работа Пьяе Пьо соответствует паспорту специальности 05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов и требованиям, установленным Положением 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.

3. Отзыв ведущей организации, Акционерного общества «Чепецкий механический завод». Отзыв положительный. Имеются замечания:

1. В диссертационной работе показано, что тетрагональный диоксид циркония с размером кристаллитов не более 20 нм получен при термообработке при температуре не более 700 градусов. В то же время при получении керамических изделий на основе диоксида циркония используются более высокие температуры прокали. Судя по представленным данным, при практическом использовании в условиях АО «ЧМЗ» таких гидроксидов заявленные параметры не будут получены.
2. В работе нет информации по поведению примесных элементов в процессе гетерофазного синтеза. В то же время кристаллы ФЦК, получаемые в АО «ЧМЗ», могут содержать в качестве примесей такие элементы как железо, кремний, алюминий, олово, титан, концентрация которых в готовой продукции строго регламентирована.

3. В связи с предполагаемым переходом на хлоридную технологию для практического применения в АО ЧМЗ интересно в качестве прекурсоров использование ТХЦ, который, как компонент, в работе не рассмотрен.

В заключении отмечено, что диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов и требованиям, установленным Положением 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 Пью заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании циркониевой секции Научно-технического совета акционерного общества «Чепецкий механический завод» 20 января.2021 г. (протокол №19-101/22-Прс). Отзыв подписан доктором технических наук, заместителем директора – руководителем проекта по перспективной продукции Штуца Михаилом Георгиевичем и утвержден кандидатом технических наук, генеральным директором Чинейкиным Сергеем Вадимовичем.

4. Отзыв на автореферат кандидата технических наук, начальника научно-исследовательского отдела Общества с ограниченной ответственностью «Корпорация по Ядерным Контейнерам» **Никулиной Ульяны Сергеевны**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1. К недостаткам можно отнести отсутствие в автореферате диссертации четкой информации о форме гидроксида циркония, которую стремился получить диссертант (α -, β -, δ - и пр.).
2. Также во вступительной части автореферата автору следовало бы раскрыть значение термина «старение» гидроксида.
3. По тексту автореферата диссертации встречаются опечатки и недочеты.

5. Отзыв на автореферат кандидата химических наук, научного сотрудника Акционерного общества «Исследовательский институт химического разнообразия» **Поленова Георгия Дмитриевича**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1. На рис. 18 приведена дериватограмма гидроксида циркония, но в описании к рисунку подробно не указано, каким процессам соответствуют наблюдаемые эндо- и экзоэффекты.
2. В автореферате присутствуют описки, пропущенные слова, кроме того рис. 2 является слишком тёмным, что не позволяет достаточно хорошо рассмотреть морфологию частиц кристаллоподобного гидроксида циркония, синтезированного из разных фтороцирконатов.

6. Отзыв на автореферат кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории высокочистых галогенидных материалов для оптики отделения особо чистых веществ и монокристаллов Акционерного общества «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» **Зараменских Ксении Сергеевны**. Отзыв положительный. Замечаний нет.

7. Отзыв на автореферат доктора технических наук, профессора, профессора кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МИФИ» **Буйновского Александра Сергеевича**, и кандидата химических наук, доцента той же кафедры **Муслимовой Александры Валерьевны**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1. Из текста автореферата не до конца ясно, почему для расчета кинетических параметров процесса использовано уравнение Журавлева-Лесохина-Типпельмана. Какие еще кинетические уравнения были рассмотрены?
2. Из текста автореферата не вполне ясно, каким именно образом результаты, указывающие на рост размера кристаллитов и снижение удельной поверхности с $250 \text{ м}^2/\text{г}$ до $4 \text{ м}^2/\text{г}$ при повышении температуры термообработки от 100 до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, использованы для выдачи рекомендаций по режимам проведения ГК (в частности, в п.7 выводов).

7. Отзыв на автореферат кандидата технических наук, начальника сектора научно-исследовательской лаборатории разработки материалов на основе тугоплавких оксидов Акционерного общества «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А. Г. Ромашина» **Куликовой Галины Ивановны** и инженера-технолога того же подразделения **Майзик Марины Александровны**. Отзыв положительный. Замечаний нет.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью, которая подтверждена значительным количеством публикаций в области химии и технологии редких и радиоактивных элементов, твердофазных и гетерофазных процессов, и позволяет оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- *разработана* научная концепция гетерофазного взаимодействия фтор- и хлорсодержащих соединений циркония, имеющих важное практическое значение, с растворами оснований;
- *предложена* научная гипотеза о различии механизмов протекания гетерофазного взаимодействия галогенсодержащих соединений циркония с растворами оснований с учетом особенностей строения соединений;
- *доказана* перспективность использования новых идей в науке и на практике для получения кристаллоподобного гидроксида циркония, наследующего морфологические особенности прекурсора, термообработка которого приводит к образованию метастабильного тетрагонального диоксида циркония;
- *введен* новый термин «гетерофазная конверсия».

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- *доказаны положения* об эффективности использования для интенсификации процесса гетерофазной конверсии галогенсодержащих соединений циркония и

увеличения выхода метастабильной тетрагональной фазы диоксида циркония при последующей термообработке синтезированного гидроксида растворов щелочей, нагретых до 85 °С;

- применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс существующих физико-химических методов, в том числе оптическая и сканирующая электронная микроскопия, дифференциальный термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией, рентгенофазовый анализ (РФА), лазерная гранулометрия, а также другие методы химического и физико-химического анализа;
- изложены доказательства влияния в сопоставимых условиях на степень конверсии в гидроксид циркония ионного радиуса катиона фтороцирконата ($K^+ < NH_4^+ < Cs^+$);
- раскрыты основные закономерности процесса гетерофазной конверсии фтор- и хлорсодержащих соединений циркония в гидроксид циркония, связанные с природой соединения, размером его кристаллов, температурой, концентрацией основания, длительностью контакта и количеством взаимодействующих фаз;
- выявлена связь между условиями синтеза гидроксида циркония и выходом фазы нанокристаллического метастабильного тетрагонального диоксида циркония.

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

- разработан способ получения из галогенсодержащих соединений циркония различного строения кристаллоподобного наноструктурированного гидроксида циркония, не содержащего оловых мостиковых групп, с удельной поверхностью 170-250 м²/г в качестве прекурсора нанокристаллического метастабильного тетрагонального диоксида циркония;
- определены режимы синтеза гидроксида циркония и его термообработки, обеспечивающие получение монофазного метастабильного t-ZrO₂ с размером кристаллитов менее 20 нм.

Оценка достоверности результатов исследования:

- для экспериментальных работ обеспечивается использованием правильно выбранных методологических подходов, а также согласованностью результатов анализов взаимодополняющих современные методы исследования;
- теория построена на проверяемых фактах и согласуется с опубликованными экспериментальными данными;
- идея базируется на успешном опыте применения методов гетерофазной конверсии для получения гидроксидов редких элементов на отраслевых предприятиях;
- использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, представительные выборочные совокупности экспериментальных данных;
- установлено, что полученные в работе данные не противоречат ранее опубликованным данным, и дополняют существующие сведения и закономерности.

Личный вклад соискателя состоит в участии в анализе литературных данных, в постановке и проведении экспериментов по гетерофазной конверсии, в изучении исходных веществ и продуктов гетерофазной конверсии, обработке, обсуждении и обобщении экспериментальных данных, участии в подготовке статей, представлении результатов работы на международных и российских конференциях.

На заседании диссертационного совета РХТУ.05.03 11 февраля 2021 года принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук специальности 05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов Пьяе Пью.

Присутствовало на заседании 11 членов диссертационного совета, в том числе в режиме видеоконференции – 0. Докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации – 5.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

Результаты тайного голосования:

«за» - 11,

«против» - нет,

недействительные бюллетени - нет.

Председатель диссертационного совета

д.т.н., профессор Растунова И.Л.

Ученый секретарь
диссертационного совета

к.х.н. Боева О.А.

Дата «11» февраля 2021 г.

