ОТЗЫВ

официального рецензента на диссертационную работу Кенес Қайрата Маратұлы на тему: «Гидротермальный синтез и свойства оксидных кристаллических матриц для иммобилизации радиоактивных отходов», представленной на соискание ученой степени доктора философии PhD по специальности 6D072000 – «Химическая технология неорганических веществ»

1. Актуальность темы исследования и ее связь с общенаучными и общегосударственными программами

Фосфатные материалы нашли применение в качестве высокотемпературных ионообменников, лазерных сред, люминофоров, сцинтилляторов, препаратах медицинского назначения, огнеупорных материалов. Керамика на основе фосфатов рассматривается как перспективный материал в качестве матрицы для прочного связывания компонентов радиоактивных отходов с повышенным барьером безопасности. Орфосфат лантана и материалы на его основе, благодаря уникальным свойствам (химическая, термическая и радиоционная устойчивость, высокая изоморфная ёмкость по отношению к ионам щелочноземельных металлов и РЗЭ и др.), находят применение практически во всех перечисленных областях, причем область их применения заметно расширяется.

В настоящее время одним из интенсивно развивающихся направлений промышленных производств является поиск способов получения новых материалов, в частности материалов на основе фосфатов РЗЭ, с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами, позволяющими применять их в качестве кристаллической матрицы для иммобилизации высокоактивных радиоактивных веществ. Учитывая сложный характер взаимоотношений структур фосфата лантана и влияния условий его получения на состав и свойства, гидротермальный синтез относится к наиболее эффективному для получения тонкодисперсных порошков ортофосфатов РЗЭ. Данный метод позволяет получать частицы вещества заданного химического состава, дисперсности и морфологии за счет вариации исходных компонентов, их концентрации, используемой среды, температуры, давления и времени термообработки. Полученные гидротермальным методом порошки отличаются отсутствием агрегатов, однородностью фазового и гранулометрического состава.

Актуальность диссертационной работы Кенес Қайрата Маратұлы на тему: «Гидротермальный синтез и свойства оксидных кристаллических матриц для иммобилизации радиоактивных отходов», обусловлена разработкой химико-технологических основ методов получения нанокристаллического фосфата лантана в гидротермальных условиях и спекания нанокерамических материалов, которые эффективны для иммобилизации и хранения радиоактивных отходов.

Вопросы утилизации радиоактивных отходов в атомной энергетике и промышленности являются весьма важными для улучшения экологической обстановки.

Диссертационная работа Кенес Қ. М. представляет собой самостоятельно выполненное исследование с большим объемом научно-исследовательской работы. Проведена системная проработка научной литературы, позволившая диссертанту выбрать методы и условия получения нанокристаллического фосфата лантана, его легированной фосфатом иттербия формы и нанокерамических материалов на их основе. В результате системных исследований процесса получения керамических наноматериалов с монацитной структурой, их термических и физико-механических свойств показана перспектива использования таких материалов в ядерной энергетике и урановой промышленности для иммобилизации радиоактивных отходов и защиты от ионизирующего излучения. Все это определяет актуальность проведенной диссертантом работы.

Диссертационная работа выполнена в рамках программы Российского фонда фундаментальных исследований по проектам № 16-03-00532 «Влияние структуры предзародышевых кластеров на механизм образования и строение оксидных нанокристаллов, полученных в условиях методов "мягкой химии» и № 19-33-50056 «Влияние строения наночастиц и нанокомпозитов на основе системы YPO_4-$LaPO_4$-YVO_4-$LaVO_4$ на их фотокаталитические свойства».

2. Научные результаты и их обоснованность

В представленной на рецензию работе получены следующие новые научные результаты:

- показано влияние температуры на процесс осаждения наноразмерных частиц ортофосфата лантана из коллоидных растворов и установлено влияние термообработки на его структуру и кристаллические фазы;
- выявлены особенности гидротермального синтеза фосфата лантана и легированного иттрием соединения на его основе и установлено взаимовлияние pH среды, концентрации гидро- и дигидрофосфат-ионов и температуры на структуру $LaPO_4$;
- определено, что в сильно кислой среде (pH 1) в условиях гидротермального синтеза концентрация ионов La^{3+} равна концентрации ионов PO_4^{3-} и образуется фосфат лантана с монацитной структурой. При увеличении pH (кислотность среды снижается) концентрация гидро- (HPO_4^{2-}) и дигидро (H_2PO^{4-}) фосфатов возрастает, что способствует образованию рабдофановой структуры с молекулой H_2O в кристаллической структуре.
- исследован процесс гидротермально-микроволнового синтеза в системе $LaPO_4$ – YPO_4 и показано, что в исследуемых условиях ускоряется процесс образования нанокристаллического фосфата лантана с гексагональной

структурой рабдофана (m-$LaPO_4$) и уменьшаются размеры кристаллитов и частиц;

- определены оптимальные условия получения керамических образцов из нанопорошков ортофосфата лантана в условиях спекания и выявлено, что полученный материал имеет изотропную пористую структуру, при повышенных температурах (1300 и 1500°C) его общая пористость совпадает с величиной закрытой пористости вследствие образования керамики с закрытыми порами, физико-химические свойства которого позволяют использовать его в качестве материалов для хранения радиоактивных отходов.

3. Степень обоснованности и достоверности каждого научного результата (научного положения), выводов и заключения соискателя, сформулированных в диссертации

Выводы и научные положения, выносимые автором на защиту, базируются на большом экспериментальном и теоретическом материале и являются результатом детального анализа экспериментальных данных, полученных с применением комплекса современных физико-химических методов: гидротермальный синтез с прямым и косвенным нагревом, РФА, ИКС, ДТА, ДСК, СЭМ, гелиевая пикнометрия, дилатометрия, метод лазерной вспышки. С применением современных методик анализа и обработки результатов измерений проведен анализ распределения частиц по размерам, определена плотность, микротвердость и пористость (закрытая кажущаяся и истинная) образцов, найдены плотность фосфата лантана с моноклинной структурой монацита, получены коэффициенты термического расширения α_t, определены температуропроводность, плотность, фазовый состав и теплоемкость фаз, на основе которых рассчитаны коэффициенты теплопроводности полученных материалов. Научные результаты интерпретированы с привлечением современной научной литературы. Полученные в диссертационной работе данные базируются на обширном собственном экспериментальном материале, экспериментально и научно обоснованы, согласуются с литературными данными и логично вытекают из проведенной работы.

4. Степень новизны каждого научного результата (положения), вывода соискателя, сформулированных в диссертации

Степень новизны каждого научного результата, заключения и выводов определяется тем, что автором впервые:

- установлено, что при осаждении фосфата лантана из растворов трансформация фазы со структурой рабдофана в структуру монацита происходит через образование промежуточного безводного фосфата лантана с гексагональной структурой рабдофана в метастабильном состоянии, до 600°C процесс протекает по механизму зародышеобразования, а свыше 700°C – активируется процесс роста кристаллов;

- показано, что в гидротермальных условиях происходит структурная перестройка $LaPO_4$ с гексагональной структурой рабдофана в фосфат лантана с моноклинной структурой моноцита (h-$LaPO_4$→m-$LaPO_4$), а определяющим процессом структурной перестройки после зародышеобразования является массоперенос вещества от частиц гексагонального и аморфного фосфата к кристаллам моноклинного фосфата лантана.

- предложена рабочая гипотеза механизма образования фосфата лантана, заключающаяся в том, что в кислой среде в условиях нагрева при 190°С образуется промежуточный кислый фосфат лантана $LaH_nPO_4^{(3-n)-}$, который при выдерживании переходит в ортофосфат лантана ($LaPO_4$) с наностержневой монацитной сруктурой.

- доказано, что в процессе легирования ортофосфата лантана фосфатом иттрия гидротермальным методом в условиях прямого нагрева атомы лантана не входят в структуру ксенотима YPO_4.

- выявлено, что присутствие метафосфатной фазы лантана (LaP_3O_9) в полученной керамике при 1100°С понижает её пористость до 5%, снижает рост зёрен до (200-400) нм и приводит к экстремальным значениям теплопроводности, микротвердости, модуля Юнга и трещиностойкости. Предложена технологическая схема получения керамических материалов на основе ортофосфата лантана, основой которой является метод «мягкой химии».

5. Практическая и теоретическая значимость научных результатов

Результаты, полученные Кенес Қ. М., имеют высокое научное и практическое значение в области химической технологии неорганических веществ, получения новых материалов. Им решена актуальная проблема получения в «мягких условиях» пористого фосфатного наносителя – ортофосфата лантана и дальнейшей разработке на основе исследуемого носителя высокоэффективных с хорошими механическими и физико-химическими свойствами керамических материалов для промышленно-важных технологических процессов утилизации и обезвреживания радиоактивных отходов в ядерной энергетике и урановой промышленности.

6. Замечания, предложения по диссертации

По результатам диссертационной работы имеются следующие замечания:

1. Будет ли влиять размер или атомная масса легирующего иона на легирование ортофосфата лантана ? Например: Y имеет размер радиуса иона 0,97Å и м.в. – 89, Ce – 1,02 Å и м.в. – 140, Er – 0,85 Å и м.в. 167.

2. Чем обусловлен выбор иттрия (3+) для легирования ортофосфата лантана?

3. Почему при синтезе образцов в системе $LaPO_4$ - YPO_4 используется только режим косвенного нагрева?

4. В научной новизне (стр. 8) желательно было бы подчеркнуть именно характер новизны в проведенных исследованиях. Для этого имется результаты, с

использованием новых методов и высокочувствительных приборов. Так, в экспериментальной части приведен ожидаемый механизм процесса, физико-химическими методами выявлен процесс трансформации структуры фосфата лантана при его гидротермальном синтезе, выведены закономерности взаимовлияния условий процесса и свойств новых керамических материалов.

5. Какому все же методу – гидротермальному с использованием косвенного нагрева или или гидротермальному с микроволновым (прямым) нагревом, автор отдаёт предпочтение при синтезе наноразмерного ортофосафта лантана?

6. Желательно более четко выделить оптимальные условия получения наноразмерных образцов фосфата РЗЭ и керамических материалов как однофазного, так и итрийсодержащего.

7. Технологическая часть работы значительно усилилась бы, если привести материальный баланс и орентировочную стоимость керамических материалов.

Указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общей ценности диссертационной работы, в которой четко и лаконично изложен обширный экспериментальный материал, объясняющий полученные закономерности и особенности процессов получения пористого нанокристаллического фосфата лантана и новых керамических материалов на его основе.

7. Соответствие содержания диссертации в рамках требований Правил присуждения степеней

Диссертационная работа Кенес Қайрата Маратұлы на тему: «Гидротермальный синтез и свойства оксидных кристаллических матриц для иммобилизации радиоактивных отходов», представленная на соискание ученой степени доктора философии PhD по специальности 6D072000 – «Химическая технология неорганических веществ», по актуальности проблемы, объему исследований, методологическому уровню, новизне полученных данных, практической значимости соответствует требованиям «Правил присуждения ученых степеней» Комитета по контролю в сфере образования и науки МОН Республики Казахстан, а ее автор Кенес Қайрат Маратұлы является достойным претендентом на присуждение ученой степени доктора философии PhD по специальности 6D072000 – «Химическая технология неорганических веществ».

Официальный рецензент,
главный научный сотрудник
АО «Института химических наук
им. А.Б. Бектурова», доктор
технических наук, профессор **Чернякова Р.М.**

