

«Утверждаю»

проректор по научной работе Томского
государственного университета

профессор, д.ф.-м.н.

И.В.Ивонин



«10» ноября 2016 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Калашниковой Галины Олеговны
«Получение новых сорбентов цезия, серебра и иода путем обратимой трансформации линтиситоподобных титаносиликатов (синтез, свойства и перспективы использования)», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Актуальность темы диссертационной работы. Одной из актуальных задач современного материаловедения и технологии неорганических веществ становится создание природоподобных материалов. Природа создала многообразие природных минералов, многие из которых часто встречаются, а много и редких и уникальных по структуре и свойствам, поэтому работы проводимые в Кольском научном центре РАН, своевременны и востребованы современной техникой в качестве функциональных материалов. В этом плане несомненна актуальность диссертационной работы Калашниковой Г.О., которая посвящена синтезу и изучение физико- химических и функциональных свойств редких природных минералов для целей современного материаловедения и для приоритетных отраслей промышленности. Кроме того работа направлена на решение важнейших экологических и социальных проблем очистки промышленных жидких отходов от радионуклидов и тяжелых цветных металлов с их последующей консервацией или использованием. Диссертантом выбрано перспективное направление - разрабатывать ионообменники на основе мезо- и микропористых каркасных титаносиликатов, во многом схожих с цеолитами, но заметно более устойчивых в агрессивных средах. Это синтетические аналоги открытых на Кольском полуострове минералов, которые активно используются в развитых странах: молекулярное сито ETS-4 (аналог зорита), основа для противомикробных препаратов AM-4 (аналог линтисита), селективный сорбент Cs IONSIVE IE-911 (аналог

ситинакита), а также синтетический иванюкит – один из эффективных сорбентов Cs, Sr, Co, Tl и благородных металлов. Такие материалы могут быть использованы не только для извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов (ЖРО), но и для разделения газов, очистки сточных вод, в качестве катализаторов, нанопроволок, фильтров, минерально-органических нанокомпозитов для доставки лекарств, создания биодатчиков, материалов для электроники и многих других целей.

В этом плане **актуальность исследований** Калашниковой Галины Олеговны «Получение новых сорбентов цезия, серебра и иода путем обратимой трансформации линтиситоподобных титаносиликатов (синтез, свойства и перспективы использования)» не вызывает сомнений и посвящены решению перспективных проблем технологии неорганических веществ и современного функционального материаловедения.

Содержание, научная новизна, обоснованность и достоверность научных положений, выводов и результатов диссертации.

Диссертация изложена на 154 страницах и написана хорошим литературным языком; содержит 71 рисунок и 42 таблиц. Список цитируемой литературы состоит из 192 наименований, три приложения.

Цель. Диссертация Калашниковой Г.О. посвящена перспективной тематике исследований: установлению закономерностей трансформации линтиситоподобных титаносиликатов по схеме «монокристалл в монокристалл»; созданию перспективной технологии гидротермального синтеза АМ-4 из доступного сырья Кольского полуострова; разработке на его основе технологии получения новых сорбентов цезия, серебра и иода посредством обратимой трансформации АМ-4 и определению перспективных областей использования полученных материалов.

Реализация поставленных цели и задач позволит усовершенствовать технологию получения синтетических аналогов из продуктов переработки доступного сырья Кольского полуострова, а также предложенным методом гидротермального синтеза АМ-4 позволит из сырья Кольского полуострова создать физико-химические основы целенаправленного синтеза и технологии новых сорбентов цезия, серебра и иода.

В основу данной работы легли экспериментальные исследования диссертанта и их сопоставление по литературным источникам с другими исследованиями по составу, структуре и обменным свойствам природных минералов из групп линтисита и тундрита, открытых в Хибинском и Ловозёрском массивах, имеющих выраженный слоистый мотив структуры, но слабо изученных для практического применения. Диссертант выделяет наиболее ценную обратимую трансформация каркасных титаносиликатов

группы линтисита в слоистый титаносиликат КЗ/ЛЗ (соединение, полученное в результате обработки раствором соляной кислоты кукишвумита или линтисита соответственно) по схеме «монокристалл в монокристалл», т. е. без потери кристалличности при существенной структурной перестройке. Образование указанных природных прототипов дает возможность выявить научно обоснованные принципы образования синтетических аналогов этих минералов, и закономерности протекания в них ионообменных реакций и структурных трансформаций, что может дать возможность разрабатывать новые функциональные материалы на их основе.

Диссертант вынесла на защиту научно и практически важные положения: результаты по установлению кристаллической структуры титаносиликатов из групп линтисита и тундрита при протонировании, которая обратимо трансформируется по схеме «монокристалл в монокристалл», что позволяет создавать новые титаносиликаты с изменяющимися свойствами посредством внедрения одновалентных и двухвалентных катионов в структуру Н-замещённых форм; результаты основных стадий синтеза монофазного высококристаллического АМ-4, $\text{Na}_3\text{NaTi}_2[\text{Si}_4\text{O}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; условия трансформации АМ-4 в слоистый титаносиликат SL3, кристаллическая структура которого составлена из электронейтральных наноблоков $\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$, удерживаемых водородными связями, эффективность такими сорбентами селективно извлекать одновалентные катионы из водных растворов, что позволяет использовать их для извлечения серебра из электролитов медно-никелевого производства и ^{137}Cs из ЖРО, а серебросодержащая форма SL3:Ag является перспективным регенерируемым сорбентом для иммобилизации радиоактивных форм иода и обладает фотокаталитическими свойствами. Диссертант в защиту этих положений представила обширный экспериментальный материал и провела большую работу по его обработке и интерпретации, что полно отражено в представленной работе. Многие объекты исследований, которые изучала Калашникова Г.О. в своей работе, отличаются сложностью состава, поэтому и процессы, происходящие в этих системах чрезвычайно сложны, а проведенная ею работа по систематизации и анализу результатов исследований заслуживает самой большой похвалы, итоги этой работы обнаруживают высокий научный потенциал автора как исследователя.

Работа построена традиционно, выстроена логично и по своему содержанию полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель, показана научная новизна и практическая значимость

исследования. Диссертант аргументировано формулирует обязательные положения по актуальности, научной новизне и практической значимости работы, дает обоснование выбранного пути исследования и обосновывает цель и задачи работы, положения, выносимые на защиту. Отражен личный вклад диссертанта и апробация основных результатов работы.

Первая глава (литературный обзор) содержит краткую характеристику минералов групп линтисита и тундрита, их синтетических аналогов, а также данные по перспективному для синтеза титаносиликатов сырью региона, приведены общие сведения о строении, синтезе и практическом использовании титаносиликатов. Обоснован выбор каркасных и слоистых гетерополиэдрических соединений, удачно сочетающих в себе цеолитоподобные структуры и соответствующие им свойства. Дан анализ известных методов получения синтетического Na-аналога линтисита АМ-4, отражены положительные и отрицательные стороны предложенных схем синтеза, а также ионообменные и другие свойства этого материала. Приведены данные о запасах и добыче титансодержащего сырья Кольского полуострова, а также производства на его основе титансодержащих концентратов и другой титановой продукции. Проведена оценка перспектив производства новых титаносиликатных сорбентов в регионе. Приведено подробное описание областей применения синтетических аналогов природных минералов в качестве современных функциональных материалов.

Вторая глава является методической, в ней представлено описание объектов и методов исследований, а также реактивов и технических продуктов, использованных в работе.

Главы 3, 4, 5 отражают основное содержание работы, экспериментальные данные и их обсуждение. Обсуждение полученных результатов выполнено диссертантом на высоком научном уровне. Подробно описаны все используемые методики получения рассматриваемых объектов и методы анализа их структуры и функциональных свойств. Отражают результаты изучения трансформации кристаллических структур кукисвумита, линтисита и чильманита-(Се) по схеме «монокристалл в монокристалл» и дают оценку перспектив получения новых титаносиликатных материалов на их основе; описывают и научно обосновывают экспериментально разработанные технологии синтеза монофазного высококристаллического АМ-4 и его трансформации в слоистый титаносиликат SL3; а также технологии получения новых функциональных материалов на основе SL3, изучения свойств полученных материалов и определения перспектив их использования в промышленности.

Таким образом, использование диссертантом комплекса современных физико-химических методов, обеспечило получение необходимой информации

для достижения поставленной цели о составе, структуре и дисперсности и основных свойствах продуктов синтеза, закономерностей трансформации линтиситоподобных титаносиликатов по схеме «монокристалл в монокристалл»; создание перспективной технологии гидротермального синтеза АМ-4 из сырья Кольского полуострова; разработку на его основе технологии получения новых сорбентов цезия, серебра и иода посредством обратимой трансформации АМ-4 и определение перспективных областей использования полученных материалов. Разрабатываемые новые синтетические подходы, разрабатываемые технологии и способны обеспечить необходимый уровень контроля морфологических и функциональных характеристик получаемых материалов.

Проведенные исследования вносят вклад в развитие технологии неорганических веществ пополняя сведения о новых функциональных материалах и технологиях их получения.

Достоверность полученных результатов, и обоснованность выводов обеспечивается корректностью постановки задач, комплексными исследованиями с использованием современных экспериментальных взаимодополняющих методов исследования и современного оборудования. Достоверность обеспечивается обобщением полученных результатов на основе современных представлений в области технологии неорганических веществ, а также апробацией результатов исследований на международных и российских конференциях, публикациями в престижных изданиях, сопоставлением полученных данных с результатами других исследователей.

Научная новизна и основные научные результаты диссертационной работы определяется формированием базы экспериментальных данных, дающих представления о химизме и основных стадиях разработанных способов и технологии гидротермального синтеза новых сорбентов цезия, серебра и иода путем обратимой трансформации линтиситоподобных титаносиликатов.

К основным результатам диссертационных исследований, обладающих научной новизной, относятся следующие положения и разработки соискателя, некоторые из которых можно классифицировать как полученные впервые:

открыт и изучен новый каркасный Na-Ce карбонатсодержащий титаносиликат чильманит-(Ce), близкий по строению слоистого мотива структуры к минералам группы линтисита; определены закономерности трансформации кристаллической структуры линтиситоподобных титаносиликатов по схеме «монокристалл в монокристалл»; установлена последовательность фазообразования при трёхстадийном гидротермальном синтезе АМ-4 (натисит-паранатисит→ситинакит→АМ-4); выявлена связь между температурой гидротермального синтеза титаносиликатов и

последовательностью образования их природных прототипов в естественных условиях.

Полученная диссертантом совокупность экспериментальных сведений и обобщений о физико-химических закономерностях процессов синтеза новых сорбентов цезия, серебра и иода посредством обратимой трансформации АМ-4 и установленные взаимосвязи между составом, структурой, свойствами, условиями синтеза, являются оригинальными и вносят существенный вклад в решение актуальных проблем технологии неорганических веществ, химии твердого тела, неорганической химии и химического материаловедения, по получению перспективных функциональных композиционных материалов. Полученные результаты позволяют целенаправленно планировать эксперименты по дальнейшему исследованию и осуществлять целенаправленный синтез новых материалов со специальными функциями.

Практическая значимость работы. Диссертация не только вносит определенный вклад в развитие технологии неорганических веществ, но и обладает в высокой степени практической значимостью для науки и производства. Разработаны и усовершенствованы технологические схемы переработки титанита и лопарита за счет включения в них стадий получения титаносиликатных материалов для сорбции и катализа (АМ-4, SL3 и др.);

Разработаны составы и технология получения новых линтиситоподобных титаносиликатов посредством их обратимой трансформации по схеме «монокристалл в монокристалл». Получен новый материал на основе титаносиликата SL3, который был использован как регенерируемый селективный сорбент серебра из технологических растворов и селективный сорбент ^{137}Cs из ЖРО. Синтезировано новое соединение SL3:Ag, которое рекомендовано к использованию в качестве регенерируемого сорбента иода из водных растворов и фотокатализатора.

Результаты диссертационной работы Калашниковой Г.О. могут быть использованы в проведении научных исследований в ведущих научно-исследовательских центрах и университетах материаловедческой направленности, в учебном процессе следующих организаций: Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Институте металлургии и материаловедения РАН им. А.А. Байкова, Томском государственном университете, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте физики твердого тела РАН, и других заинтересованных организациях.

К работе имеются следующие замечания:

1. Определение полифазности полученных продуктов из их изображения во вторичных электронах (рисунок 4.2) стр. 79 сомнительно, так как не

указаны условия пробоподготовки. Не приведены рентгенограммы этих образцов.

2. В работе нет объяснения тому, что введение затравки в реакционную композицию перед синтезом не приводит к образованию чистого АМ-4.
3. Автором показано, но не приводится объяснение влияния валентности титана на структуру продуктов синтеза титаносиликатов (стр. 83, 84).
4. Сложно оценить достоверность результатов сорбции, так как нет данных по оценке достоверности результатов.
5. Из текста диссертации не ясно как было доказано то, что электронейтральные наноблоки $\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ удерживаются водородными связями.
6. Важным преимуществом новых сорбентов по сравнению с другими, по мнению автора, является возможность получения чрезвычайно устойчивой к кислым, щелочным средам и высокой температуре титанатной керамики, сложенной рутилом, таусонитом, пирохлором, голландитом и сложным титанатом со структурой лейцита. Результаты проверки устойчивости титанатной керамики в работе отсутствуют?
7. Полученные автором данные по фотокаталитическим свойствам (ФКС) SL3 , SL3:Ag и SL3:Cs можно считать интересными, но поисковыми или предварительными и они требуют дополнительной проверки для подтверждения выявленного эффекта ФКС.

Тем не менее, указанные замечания не затрагивают существа диссертационной работы Калашниковой Г.О., не влияют на положительную оценку работы, которую отличает целостность, фундаментальность подходов и достоверность полученных результатов.

Выводы, сделанные по работе, отвечают поставленным целям и задачам, реализованным для ее достижения, и позволяют дать рекомендации по развитию физико-химических основ технологии получения композиционных материалов в системах. Материалы, изложенные в диссертационной работе, опубликованы в одной статье (в международном журнале, индексируемом Web of Science), двух статьях в отечественных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных положений кандидатских и докторских диссертаций, получено два патента РФ, девятнадцать публикаций в отечественных журналах и материалах совещаний. Автореферат и публикации довольно полно отражает основное содержание диссертационной работы.

Заключение. Диссертация Калашниковой Г.О. является научно-квалификационной, законченной научно-исследовательской работой,

содержащей новое решение актуальной научной задачи о составе, структуре и дисперсности и основных свойствах продуктов синтеза, закономерностей трансформации линтиситоподобных титаносиликатов по схеме «монокристалл в монокристалл»; создание перспективной технологии гидротермального синтеза АМ-4 из сырья Кольского полуострова; разработке на его основе технологии получения новых сорбентов цезия, серебра и иода посредством обратимой трансформации АМ-4 и определение перспективных областей использования полученных материалов. Разработки технологических процессов получения этих практически ценных и востребованных композиционных материалов вносят существенный научный и практический вклад в технологию неорганических веществ. Результаты, представленные в диссертации Калашниковой Г.О., соответствуют паспорту специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

На основании вышеизложенного считаем, что по своей актуальности, объему выполненных исследований, научной новизне и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Калашниковой Г.О. соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, изложенным в п. 9. Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а соискатель Калашникова Галина Олеговна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Настоящий отзыв рассмотрен и утвержден на заседании кафедры неорганической химии Томского государственного университета (протокол №5 от 07 ноября 2016 г.).

Профессор кафедры неорганической химии
химического факультета Федерального государственного
автономного образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный
университет»

д.т.н.

Секретарь кафедры неорганической химии,
к.х.н., доцент

Почтовый адрес: 634040 г.Томск, прп.Ленина, 36, химический
факультет, Телефон: 83822529824 (раб.); +79138205407 (моб.);

e-mail: scisec@mail.tsu.ru

 Борило Л.П.

 Мишенина Л.Н.