

ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО
ТЕЛА И МЕХАНОХИМИИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИХТТМ СО РАН)

ул. Кутателадзе, д. 18, Новосибирск, 630090
Телефон (383) 332-40-02, факс (383) 332-28-47
E-mail: secretary@solid.nsc.ru, <http://www.solid.nsc.ru>
ОКПО 03534021, ОГРН 1025403647972,
ИНН/КПП 5406015261/540801001

Директор ИХТТМ СО РАН

чл.-корр. РАН, д-р. хим. наук

А. П. Немудрый



«24» ноября 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Виноградова Владимира Юрьевича «Разработка способов получения материалов на основе цирконата гадолиния и циркона с применением механоактивированного природного и техногенного минерального сырья», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

Цирконаты редкоземельных элементов ($\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) и циркон (ZrSiO_4) являются перспективными материалами для современных технологий благодаря комплексу свойств – термостабильности, низкой теплопроводности и коррозионной стойкости, благодаря чему рассматриваются как основа новых термобарьерных покрытий, катализаторов и ионных проводников. Циркон, в свою очередь, востребован как в традиционных отраслях (огнеупоры), так и новых областях, например, для иммобилизации радиоактивных отходов. Однако широкому применению препятствуют сложные методы синтеза, что делает **актуальной** задачу разработки более эффективных и экологичных подходов к их получению.

Одним из наиболее прогрессивных направлений является комбинирование механохимических методов активации прекурсоров с их последующим электроискровым спеканием. Это позволяет сократить время и температуру синтеза, исключить жидкие отходы и получить материалы с улучшенными характеристиками. **Актуальность** работы подкреплена разработками ИХТРЭМС КНЦ РАН по комплексной переработке минерального сырья Кольского полуострова, что позволит получать эти соединения на основе «мягких» способов синтеза и реализовать преимущества комплексного подхода в рамках Кольского технологического кластера.

Целью работы являлась разработка методов синтеза нанокристаллического цирконата гадолиния ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) и церийсодержащих твердых растворов циркона

((Ce,Zr)SiO₄) с использованием механохимических подходов. Синтез проводили с применением реагентов, полученных из сырья Кольского полуострова.

Для достижения цели были поставлены **задачи** по оптимизации синтеза прекурсоров и керамики Gd₂Zr₂O₇ с привлечением методов механоактивации и электроискрового спекания, а также по разработке и оптимизации условий синтеза церий-цирконовых твердых растворов. Заключительной задачей являлась оценка пригодности синтезированных материалов на основе циркона для иммобилизации радиоактивных отходов путем определения степени выщелачивания церия.

Научная новизна работы заключается в следующем: разработан эффективный подход к твердофазному синтезу нанокристаллического Gd₂Zr₂O₇ с использованием предварительной механоактивации смесей оксидов, позволившей значительно снизить температуру обработки. Установлено, что применение механоактивации гидроксидных прекурсоров позволяет получать методом ЭИС керамику с плотностью, близкой к теоретической, и улучшенными механическими свойствами. Для церийсодержащих твердых растворов циркона предложен новый метод синтеза, повышающий степень иммобилизации церия, и разработан способ количественного анализа фазового состава на основе правила Вегарда.

Работа имеет существенную **теоретическую и практическую значимость**: результаты исследования вносят вклад в понимание процессов синтеза функциональных материалов на основе цирконатов и циркона. Практическая ценность подтверждена разработкой эффективных методов получения нанокристаллического Gd₂Zr₂O₇ и церийсодержащего циркона с применением механоактивации, которые позволяют значительно снизить температуру (на 200-500°C) и продолжительность синтеза. Получены керамические материалы с высокой плотностью (91-99%) и улучшенными механическими свойствами, а также запатентован способ иммобилизации церия, пригодный для использования с промышленными реагентами, включая отходы горно-металлургического производства.

Достоверность полученных научных результатов обеспечена воспроизводимостью экспериментальных данных, а также согласованностью результатов, полученных независимыми современными аналитическими методами. Результаты исследования прошли **апробацию** на различных российских и международных научных и научно-технических конференциях, а также опубликованы в рецензируемых изданиях, входящих в индексируемые базы данных ВАК, Web of Science и Scopus.

Структура и содержание диссертации

Во **введении** к диссертации раскрыта актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования. Также приведены характеристики объектов исследования, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, изложены основные

положения, выносимые на защиту. Кроме того, представлены сведения об апробации результатов, личном вкладе соискателя, а также о структуре и объеме работы.

Первая глава содержит аналитический обзор литературы, посвященный общей характеристике, структуре и методам синтеза исследуемых материалов.

Во **второй главе** описаны использованные методики синтеза и исследования. Для получения $Gd_2Zr_2O_7$ и твердых растворов на основе циркона использовали как стандартные реактивы, так и сырье Кольского полуострова: ZrO_2 из бадделеитового концентрата и кремнезем из шлака "Печенганикеля". Синтез проводили твердофазным методом и методом соосаждения с последующей механоактивацией в центробежно-планетарной мельнице и прокаливанием при 600-1500°C. Для анализа применяли комплекс физико-химических методов исследования: РФА, ДТА/ТГ, ИК-спектроскопию, СЭМ/ПЭМ, измерение удельной поверхности и механические испытания.

В **третьей главе** представлены результаты синтеза нанокристаллического $Gd_2Zr_2O_7$ из смесей оксидов, включая диоксид циркония, полученный из бадделеитового концентрата. Механоактивация смесей в центробежно-планетарной мельнице приводит к карбонизации и гидратации оксида гадолиния с образованием основного карбоната. Термический анализ показал, что механоактивация смесей позволяет снизить температуру синтеза цирконата на 300-500°C и сократить время процесса более чем в 10 раз по сравнению с традиционным методом. Рентгенофазовый анализ подтвердил образование $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой разупорядоченного флюорита при 1000-1200°C. Методом ИК-спектроскопии обнаружено образование нанодоменов пирохлорной фазы в образцах, прокаленных при 1200°C. Размер кристаллитов полученного цирконата составил 28-68 нм. Отмечено загрязнение продуктов синтеза железом (~1%) и образование примесной фазы $GdFeO_3$, для предотвращения которого рекомендовано использовать мельницы с гарнитурой из карбида вольфрама.

В **четвертой главе** исследован синтез нанокристаллического $Gd_2Zr_2O_7$ из гидроксидного прекурсора, полученного обратным осаждением. Сравнительный анализ исходного (ИП) и механоактивированного прекурсора (МП) показал существенные различия в их термическом поведении. МА смещает удаление карбонатных групп в область более высоких температур (700-800°C) и замедляет начальную кристаллизацию цирконата, однако обеспечивает ускоренное фазообразование при достижении 750°C. Кристаллиты $Gd_2Zr_2O_7$, синтезированные из МП, демонстрируют морфологию с четкими границами и развитой удельной поверхностью (в 5-7 раз выше, чем у аналогов из ИП). В отличие от твердофазного синтеза, гидроксидные прекурсоры не образуют нанодоменов пирохлорной фазы. Полученные результаты подтверждают перспективность применения механоактивации для создания высокодисперсных нанокристаллических порошков цирконата гадолиния.

Пятая глава посвящена исследованию влияния карбонизации гидроксидного прекурсора на синтез $Gd_2Zr_2O_7$. Установлено, что барботирование CO_2 через суспензию прекурсора в течение 40 часов приводит к образованию карбоната гадолиния $Gd_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$, при этом двойные карбонаты в системе не формируются. Карбонизированный прекурсор (КП) после прокаливании при $900^\circ C$ образует смесь оксидов, а не целевой цирконат. Однако механоактивация КП переводит карбонат в аморфное состояние и после термообработки позволяет получить фазово-чистый $Gd_2Zr_2O_7$. Таким образом, карбонизация исходного прекурсора препятствует синтезу цирконата, но последующая механоактивация нивелирует этот негативный эффект.

В **шестой главе** представлены результаты получения нанокристаллической керамики $Gd_2Zr_2O_7$ методом электроискрового спекания гидроксидных прекурсоров. Установлено, что предварительная механоактивация прекурсора (МП) позволяет получить при $1550^\circ C$ керамику с более плотной и однородной микроструктурой и повышенными механическими характеристиками по сравнению с керамикой из исходного прекурсора (ИП). Показано преимущество разработанного метода над традиционным твердофазным синтезом, поскольку он обеспечивает создание нанокристаллических материалов (40-70 нм) с сопоставимыми значениями микротвердости и модуля Юнга при значительном снижении температуры и сокращении времени синтеза.

В **седьмой главе** описан синтез церий-замещенных твердых растворов на основе циркона $(Zr,Ce)SiO_4$ для моделирования иммобилизации радиоактивных отходов. Разработан механохимический метод, позволяющий при прокаливании механоактивированной смеси оксидов при $1200-1300^\circ C$ достичь выхода циркона 90-95% и увеличить степень иммобилизации церия (аналога плутония) до 6,4 ат. %. Метод обеспечивает синтез при температурах на $200-400^\circ C$ ниже и в 20 раз быстрее по сравнению с традиционным подходом. Показана возможность использования реагентов из минерального сырья Кольского полуострова без ухудшения характеристик материалов. Скорость выщелачивания церия из полученных образцов составила $10^{-9}-10^{-8}$ г/(см²·сут), что удовлетворяет нормативным требованиям для иммобилизации радиоактивных отходов.

Представленное в работе **Заключение** достаточно аргументированно и обосновано.

Диссертационное исследование отличается глубиной проработки материала и содержательным анализом полученных результатов. Работа в полной мере соответствует поставленным цели и задачам, по каждой из которых получены научно и практически значимые новые результаты. Материал изложен строгим научным языком и имеет четкую структуру. Результаты исследований опубликованы в 12 статьях в научных журналах, 6 из которых индексируются в базах Web of Science, Scopus и входят в перечень ВАК. Кроме того, автором получены 2 патента РФ.

По содержанию автореферата и диссертационной работы возник ряд вопросов и замечаний:

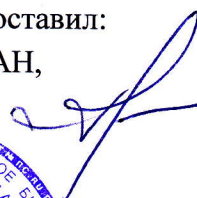
1. Чем принципиально отличается реактивный диоксид циркония от ZrO_2 , полученного из бадделеитового концентрата?
2. На какой стадии синтеза происходит образование карбонатов РЗЭ? Проводилась ли сравнительная механическая активация в среде инертного газа?
3. Почему меньшие значения скорости выщелачивания приведены с более высокой точностью на рис. 7.23?
4. В тексте диссертации имеются опечатки и стилистические погрешности, например, на с. 30, 40, 77 и др.

Отмеченные замечания не влияют на общее положительное впечатление от работы. С учетом вышеизложенного, диссертационная работа Виноградова В.Ю. «Разработка способов получения материалов на основе цирконата гадолиния и циркона с применением механоактивированного природного и техногенного минерального сырья» соответствует требованиям пунктов 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 (в действующей редакции), предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. Тема исследования актуальна, полученные результаты обладают научной новизной и практической значимостью, а выводы являются обоснованными. Автор работы Виноградов В.Ю. заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 «Технология неорганических веществ».

Диссертация, автореферат и отзыв рассмотрены на научном семинаре Лаборатории химического материаловедения ИХТТМ СО РАН (протокол № 01/25 от 27.10.2025 г.). Отзыв утвержден в качестве официального отзыва ведущей организации единогласно.

Отзыв на диссертацию Виноградова В. Ю. составил:

Старший научный сотрудник ИХТТМ СО РАН,
кандидат химических наук



Уткин Алексей Владимирович

Подпись Уткина Алексея Владимировича удостоверяю
Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН,
доктор химических наук



Шахтшнейдер Татьяна Петровна

Контактная информация:

630090, Новосибирская обл., г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН).
Тел.: +7 (383) 332-40-02, сайт: solid.nsc.ru, e-mail: secretary@solid.nsc.ru