

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по научной работе  
Санкт-Петербургского государственного  
университета



С. П. Туник

07.09. 2015 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Балякина Константина Викторовича «Синтез цирконатов щелочноземельных металлов с применением механоактивации», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертация объемом 137 страниц состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, и включает 48 рисунков и 19 таблиц.

В последнее время все большее внимание исследователей, работающих в области химии и химической технологии, привлекают возможности повышения реакционной способности твердых веществ путем их механической активации обработкой в мельницах-активаторах, которая не только повышает реакционную способность твердых тел, но и приводит к фрагментации макроструктурированных твердых материалов до наноразмеров, что отвечает требованиям современных керамических технологий. Для успешного применения механоактивации в твердофазном синтезе необходимы детальные сведения по механизму и кинетике процессов, протекающих при механических воздействиях на исходные вещества, и на последующих стадиях термической обработки смеси реагентов. Для многих соединений, в частности для метацирконатов щелочноземельных металлов, которые являются основой разнообразных функциональных керамических материалов, такие данные в литературе до последнего времени отсутствовали. С этой точки зрения тема диссертации К.В. Балякина, посвященной изучению воздействия механоактивации реагентов (диоксид циркония и

карбонат соответствующего щелочноземельного металла) на кинетику твердофазного синтеза цирконатов кальция, стронция и бария несомненно **актуальна**.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы по общим вопросам, связанным с реакционной способностью твердых тел, различным факторам, влияющим на протекание твердофазных реакций, методам изучения их кинетики. Особое внимание уделено влиянию механического воздействия на реакционную способность твердых веществ и анализу существующих модельных механохимических подходов. В главе 1 также кратко обобщены опубликованные данные по синтезу метацирконатов щелочноземельных металлов, их свойствам и областям их применения.

Во второй главе охарактеризованы использованные реактивы, приборы и методы исследований, изложена методика проведения эксперимента. Достоинством диссертационной работы является использованный автором широкий набор физико-химических методов исследования, включающий, рентгенофазовый и комплексный термический анализы, измерение удельной поверхности, сканирующую электронную микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения.

В третьей главе приведены и обсуждены полученные результаты. Прежде чем проводить эксперименты по синтезу цирконатов кальция, стронция и бария с применением предварительной механоактивации реагентов, диссертант выполнил значительный объем экспериментов по синтезу цирконатов щелочноземельных металлов традиционным твердофазным способом (без использования механической обработки). Полученные данные позволили не только уточнить имеющиеся представления о кинетике и механизме протекающих реакций, но и обнаружить новые закономерности. В частности, впервые обнаружено, что при 950°C синтез цирконата стронция по сравнению с синтезом цирконата бария протекает более интенсивно, а при температуре 1050°C ситуация обратная. Эта инверсия объяснена воздействием эффекта Хедвала (повышенная реакционная способность твердых тел во время или в результате полиморфных превращений) на реакционную способность цирконата бария. Кроме того, на основе проведенных экспериментов по синтезу без применения механоактивации впервые были рассчитаны константы скорости, которые были использованы для моделирования процессов, протекающих в ходе синтеза с предварительной механической обработкой реагентов, а также проведена надежная оценка относительной эффективности применения механоактивации для ускорения реакций образования цирконатов кальция, стронция и бария.

Проведенные физико-химические исследования позволили предложить режимы механоактивации реагентов и последующего отжига механоактивированных смесей для получения монофазных наноструктурированных цирконатов щелочноземельных металлов.

Следует отметить также разработанный с участием диссертанта усовершенствованный способ разложения минерала циркония – бадделеита – с целью получения из него высокочистого  $ZrO_2$ . Данный метод, новизна которого подтверждена **патентом РФ**, позволяет за счет механоактивации снизить температуру перевода бадделеита в кислоторастворимый цирконат кальция на 200-250°C.

**Научную новизну** диссертационной работы Балякина К.В. определяют следующие наиболее важные результаты. Впервые исследована кинетика реакций синтеза цирконатов ЩЗМ без применения и с применением контролируемой предварительной механической обработки смесей  $MO_3$  (M – Ca, Sr, Ba) и диоксида циркония в диапазоне температур 800–1300°C (для синтеза цирконата кальция) и 900-1050°C (для синтеза цирконатов стронция и бария). Для синтеза  $CaZrO_3$  рассчитаны константы скорости реакции синтеза, величины избыточной энергии, накопленной в ходе механической обработки, и энергии активации в рамках макрокинетической модели на основе диффузионных уравнений Яндера и Журавлёва-Лесохина-Темпельмана с учетом величины межфазной поверхности и структурных изменений реагентов при механоактивации. Для реакций образования  $MZrO_3$  (M – Sr, Ba), установлены уравнения, адекватно описывающие степень образования цирконатов без применения и с применением механоактивации, а также рассчитаны соответствующие эффективные константы скорости реакции. Установлено, что эффективность применения механоактивации для синтеза цирконатов ЩЗМ соответствует ряду:  $Ca > Sr \approx Ba$ . Впервые обнаружена инверсия относительной скорости образования  $SrZrO_3$  и  $BaZrO_3$  в интервале 950–1050°C и обсуждены её причины.

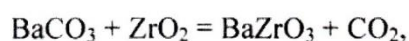
Важнейшей особенностью данной диссертационной работы является ее ярко выраженная **практическая направленность и значимость**. Установлено, что предварительная механоактивация реагентов значительно повышает скорость образования цирконатов ЩЗМ, что позволяет проводить их синтез при пониженных температурах. Впервые выявлены условия механоактивации исходных веществ и последующего прокаливания механоактивированных реакционных смесей для получения нанокристаллических цирконатов ЩЗМ. Предложен усовершенствованный способ разложения бадделеита (природного диоксида циркония) в технологии его переработки на высокочистый  $ZrO_2$ , основанный на спекании механоактивированной смеси минерального

концентрата с карбонатом кальция. Показано, что предварительная механоактивация шихты позволяет снизить температуру образования цирконата кальция на 200-250°C. Предложенный способ защищен патентом РФ.

**Достоверность экспериментальных результатов** не вызывает сомнений и подтверждена согласованностью данных, полученных с применением целого комплекса современных методов исследований. Выводы, сделанные автором на основании данных результатов, аргументированы, обоснованы и подкреплены квалифицированным теоретическим анализом с рассмотрением альтернативных вариантов.

При чтении диссертации возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. В параграфе 3 главы 3, посвященной синтезу BaZrO<sub>3</sub>, сказано, что синтез идет в одну стадию:



однако далее при интерпретации результатов ДТА (стр. 107 диссертации) говорится об образовании BaZrO<sub>3</sub> при взаимодействии BaO с ZrO<sub>2</sub>, т.е. речь идет уже о двухстадийном процессе.

2. В качестве исходного реагента использовалось 2 образца диоксида циркония с различной удельной поверхностью. Целесообразно было бы оценить, как повлияет варьирование дисперсности обоих реагентов в более широком диапазоне на характеристики механоактивированных смесей и кинетические закономерности исследованных реакций.

3. Известно, что присутствие поверхностно-активных веществ, например воды, может оказывать заметное воздействие на протекание процессов диспергирования и механоактивации. На примере синтеза одного из цирконатов целесообразно было бы изучить влияние этого фактора.

Оценивая диссертационную работу Балякина К.В. в целом, следует отметить, что она является самостоятельной завершенной научно-исследовательской квалификационной работой, в которой содержится решение важной научно-технической задачи по установлению закономерностей влияния механоактивации на кинетику твердофазного синтеза кальция, стронция и бария и условия получения цирконатов ЩЗМ в нанокристаллическом состоянии.

Диссертация написана хорошим литературным языком, все положения изложены ясно, понятно и четко, практически без опечаток и редакционных неточностей.

Автореферат и опубликованные в ведущих российских и международных журналах статьи в полной мере отражают содержание диссертации.

Результаты работы могут быть использованы в организациях, занимающихся исследованиями в области создания новых материалов посредством высокотемпературного твердофазного синтеза: Санкт-Петербургский государственный университет, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербургский политехнический университет (технический университет), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (Москва), ФГБОУ ВПО Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (Москва), ГНЦ РФ ФГУП «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова» (Москва), ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск), ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск), ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (Новосибирск), ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН (Красноярск), ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН (Екатеринбург), ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (Томск), ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет (Иваново), ФГБУН Физико-технический институт УрО РАН (Ижевск), ФГБУН Институт химии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар), ОАО Ковдорский горно-обогатительный комбинат (г. Ковдор, Мурманская обл.).

Диссертация Балякина Константина Викторовича полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук (п. 7 "Положения о порядке присуждения ученых степеней") по специальности 02.00.21 - химия твердого тела, а её автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук.

Отзыв составлен заведующим кафедрой общей и неорганической химии химического факультета СПбГУ профессором д. х. н. Никольским А. Б. Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры общей и неорганической химии химического факультета СПбГУ 1 сентября 2015 г., протокол № *91.02/5-04-15*

Профессор кафедры общей и  
неорганической химии  
химического факультета СПбГУ

Никольский А. Б.

Подпись руки Никольского А. Б. заверяю

ПОДПИСЬ  
ЗАВЕРЯЮ

РУКИ

*Никольского А. Б.*

ВЕДУЩИЙ СПЕЦИАЛИСТ  
ПОЛСТЯНОВА Е. Н.