NAZARBAYEV UNIVERSITY
SCHOOL OF ENGINEERING AND DIGITAL SCIENCES

03 декабря 2019 г.

Рецензия на диссертационную работу Кенес Кайрата Маратулы на тему **«Гидротермальный синтез и свойства оксидных кристаллических матриц для иммобилизации радиоактивных отходов»**, представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности «6D072000 – Химическая технология неорганических веществ»

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

Одним из актуальных направлений современной науки является создание композиционных материалов конструкционного назначения, использующихся в качестве матриц для иммобилизации радиоактивных отходов. Учитывая, что год за годом количество различного рода радиоактивных отходов увеличивается, и такая тенденция будет только расти, проблема создания материалов для консервирования радиоактивных отходов для их дальнейшего хранения и захоронения является наиболее актуальной. Значительное место в данных разработках заняли материалы на основе ортофосфата лантана ($LaPO_4$), что обусловлено появлением химических и радиационных устойчивости материалов на основе фосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ) делают их перспективными для использования в качестве матриц для иммобилизации радиоактивных отходов.

Диссертационная работа Кенес К.М. посвящена гидротермальному синтезу и физико-химическому исследованию фосфатных материалов в виде порошков и получению керамики на их основе. В работе изучены процессы формирования нанокристаллических порошков ортофосфата лантана $LaPO_4$ с кристаллическими структурами рабдофана и монацита, имеющих размеры кристаллитов ~10 нм. Определены технологические режимы получения нанопорошков безводного ортофосфата лантана и их спекания с получением плотной керамики, пористостью на уровне 5-7% и не содержащей открытых пор, с целью использования полученных материалов в качестве матрицы при иммобилизации радиоактивных отходов.

Диссертационная работа выполнялась в рамках программы Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00532) «Влияние структуры предзародышевых кластеров на механизм образования и строение оксидных нанокристаллов, полученных в условиях методов "мягкой химии» и проекта № 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 работе получены следующие наиболее значимые и достоверные научные результаты:

1) В гидротермальных условиях получены нанокристаллические частицы ортофосфата лантана с разными морфологическими характеристиками, размерами кристаллитов и кристаллической структурой в зависимости от pH, температуры, времени и метода гидротермальной обработки;

2) Показано, что для обеспечения трансформации гексагонального $LaPO_4$ моноклинную фазу в гидротермальных условиях необходимо проводить обработку при температуре выше 190°C. Формирование нанокристаллов m-$LaPO_4$ с минимальными размерами около 7-8 нм не зависит от способа гидротермальной обработки, и эти размеры являются минимально возможными для структуры монацита в данных условиях;

3) Показано, что гидротермальная обработка при микроволновом нагреве гидротермального флюида обеспечивает получение нанокристаллического m-$LaPO_4$ с наибольшей скоростью, наименьшими размерами кристаллитов и частиц по сравнению с гидротермальной обработкой при косвенном нагреве;

4) Показано, что при температурах до 500°C нанокристаллический ортофосфат лантана со структурой рабдофана теряет кристаллическую воду и при 520-540°C трансформируется в нанокристаллическую фазу со структурой монацита;

5) Показано, что при получении керамики на основе ортофосфата лантана с примесью фазы LaP_3O_9 спеканием нанокристаллических порошков при 1100°C в материале резко понижается значение пористости до ~5 % при незначительном росте зерен (200-400 нм) и наблюдаются экстремальные значения теплопроводности (λ(25°C)=3.2Вт/м·К), микротвердости (Hv(25°C)=4.6±0.4ГПа), модуля Юнга (E(25°C)=132±9ГПа), трещинностойкости (K1c(25°C)=1.6±0.1МПа·м1/2). Коэффициент термического расширения материала слабо зависит от режима термообработки материала и составляет $(8.2\pm0.2)\cdot10^{-6}$ K^{-1};

6) Разработаны принципиальные схемы получения фосфата лантана и легированного $LaPO_4$ различными методами.

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

Все результаты, представленные в диссертационной работе являются обоснованными и достоверными, что подтверждается согласованием и взаимным дополнением данными, полученными рядом современных физических и физико-химических методов исследования, таких как ИК-спектроскопия, рентгеновская порошковая дифракция, рентгеноспектральный анализ, электронная микроскопия.

Общий теоретический уровень работы, а также использование современных методов исследований и приборов при постановке экспериментальных задач, позволяют сделать заключение о достоверности результатов диссертации.

Это подтверждается также наличием печатных работ по теме диссертации в международных рейтинговых и республиканских научных журналах.

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

Автором работы определены технологические режимы, позволяющие получать нанокристаллические порошки ортофосфата лантана со структурой монацита, а также спекать из них плотные керамические материалы с пористостью на уровне 5-7%; определено влияние pH, температуры и продолжительности гидротермальной обработки на морфологию и структуру моноструктурного фосфата лантана; показано, что к резкому понижению значения пористости до ~5 % при незначительном увеличении размера зерен (200-400 нм) приводит термическая обработка фосфата лантана в виде нанопорошка при температуре 1100°C; показано, что наличие примесной фазы метафосфата лантана не оказывает существенного влияния на возможность использования данного материала в качестве конструкционного или теплоизоляционного вплоть до 1500°C в качестве альтернативы однофазному материалу на основе $LaPO_4$; определено влияние допирования фосфата лантана иттрием в гидротермальных условиях при микроволновом нагреве на структурное состояние получаемых нанокристаллических материалов.

5. Практическая и теоретическая значимость научных результатов

Выявленные особенности гидротермального синтеза фосфата лантана (фазовые изменения, изменения размеров наночастиц и их форм) вносят теоретический вклад в химию лантана, тогда как определенные технологические режимы спекания керамик представляют теоретический интерес в химической технологии лантана и его соединений.

Полученные результаты по синтезу фосфата лантана гидротермальным методом и спекание нанокристаллических керамических материалов имеют практическое инженерное значение, так как материалы на их основе могут быть использованы в качестве материалов для иммобилизации и хранения радиоактивных отходов. Благодаря высокому эффективному сечению лантана в совокупности с отличными механическими и физико-химическими свойствами полученные материалы имеют высокую перспективу в использовании их в ядерной энергетики и урановой промышленности для иммобилизации радиоактивных отходов и защиты от ионизирующего излучения.

6. Замечания, предложения по диссертации

1. По всей диссертационной работе неоднократно встречается единица измерения температуры «°*P*» на ряду с «°*C*», что мне незнакома и следует ее унифицировать.
2. В экспериментальной части работы приведены рисунок оборудования и технические характеристики оборудования (реактора Monowave 400). Указание марки, названия оборудования и производителя должно быть достаточно.
3. Формула дигидрофосфата аммония в приведенной уравнении реакции синтеза фосфата лантана в разделе 3.1.1 написано с ошибкой.
4. В тексте указано размер частиц исходного осажденного фосфата лантана как 80-100 нм со ссылкой рисунок 3.7, что не следует с данного рисунка СЭМ с микронным разрешением.
5. По тексту встречаются различные аббревиатуры сканирующей электронной микроскопии: СЭМ и SEM.
6. Отсутствует название рисунка 3.32.
7. Отмечается некоторое количество опечаток, стилистических погрешностей и неточностей по тексту диссертации.

Однако указанные недостатки не имеют принципиального характера и не в коей мере не умоляют достоинства диссертационной работы.

7. Соответствие содержания диссертации требованиям Правил присуждения степеней.

Диссертационная работа представляет собой логически завершенный научный труд, обладающий **внутренним единством**: четко сформулированные цель и задачи исследования нашли последовательное теоретическое и методологическое решение, заключающиеся как в выборе объектов исследования, разработке способа получения фосфата лантана гидротермальным методом и спекание нанокристаллических керамических материалов, а также комплексного

исследования структуры и свойств синтезированных соединений. Такой системный подход свидетельствует о внутреннем единстве полученных результатов и органичном сочетании всех разделов диссертационной работы, а также положений и выводов, сформулированных на их основе.

Диссертационная работа «Гидротермальный синтез и свойства оксидных кристаллических матриц для иммобилизации радиоактивных отходов» по своей актуальности, научной новизне, важности для теории и практики, объему экспериментальных исследований полностью **соответствует** требованиям «Правил присуждения ученых степеней» Комитета по контролю в сфере образования и науки МОН РК, а ее автор – Кенес Кайрат Маратулы заслуживает присуждения ученой степени доктора философии (PhD) по специальности «6D072000 – Химическая технология неорганических веществ».

Официальный рецензент:
Ассистент-профессор кафедры химической
инженерии и технологий материалов,
Назарбаев Университет, PhD  А. Ментбаева