

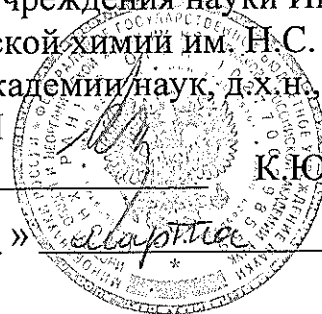
УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института общей
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, д.х.н., проф.
чл.-корр. РАН

К.Ю. Жижин

« 25 »

2022 г.



О Т З Ы В

**ведущей организации на диссертацию Шарикова Феликса Юрьевича на
тему: «Развитие научных основ гидротермальной технологии получения
дисперсных неорганических материалов», представленную на соискание
ученой степени доктора технических наук**

по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертация Ф.Ю. Шарикова посвящена развитию научных основ применения гидротермальной обработки при получении практически важных высокодисперсных веществ для создания перспективных материалов. Цель данного исследования – получение высокодисперсных материалов в гидротермальных условиях на основе развитого диссертантом подхода. Ранее информация о последовательности реакций и количественных параметрах гидротермальных процессов была крайне ограничена. В данной работе сочетаются экспериментальные исследования кинетики процессов роста наноразмерных частиц и создание кинетических моделей, позволяющих описывать процессы в реальных технологических установках. Сочетание *in situ* калориметрического метода для количественной оценки параметров процессов при гидротермальной обработке в сочетании с *ex situ* анализами явилось эффективным инструментом исследования.

1. Актуальность темы диссертации

Актуальность диссертации Ф.Ю. Шарикова определяется востребованностью знаний об общих закономерностях протекания реакций,

ОТЗЫВ

ВХ. № 9-47 от 28.03.2022
АУ УС

связанных с получением новых материалов с улучшенными свойствами. Предложенный диссертантом калориметрический метод контроля протекания процесса в гидротермальном реакторе в условиях повышенного давления и температуры позволяет, при использовании традиционных методов анализа получаемого продукта, определять параметры, необходимые для получения образцов с заданным размером и морфологией наночастиц. Моделирование процессов получения материалов с заданными параметрами является эффективным инструментом развития современных технологий. В представленной диссертации значительное внимание уделено кинетическим аспектам реакций, протекающих в реакторах для получения веществ с заданными функциональными свойствами. Важным аспектом здесь является возможность оценки эффектов, возникающих при масштабировании реакторов.

2. Научная новизна диссертации

До настоящего диссертационного исследования работ по систематическому исследованию кинетики процессов в гидротермальных реакторах методом калориметрии теплового потока не применяли, что однозначно свидетельствует о новизне области применения метода. Калориметрия является эффективным экспериментальным методом, позволяющим количественно связать тепловые (а значит и энергетические) эквиваленты с процессами в веществе.

3. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Обоснованность и достоверность полученных экспериментальных результатов, полученных методами калориметрии, достигается представительным выбором объектов исследования, высоким качеством образцов, их характеристика современными методами, использованием прецизионного калориметрического оборудования, применением современных методов обработки данных, применением методов математического моделирования и статанализа, созданием программ описания гидротермальных реакций и процессов в химических реакторах. Полученные результаты были обобщены на основе современных представлений о последовательности процессов при синтезе неорганических

соединений, в том числе наноразмерных. Достоверность результатов и выводов обосновывается, также, обсуждением данных, полученных в соавторстве с учеными из известных научных коллективов на целом ряде научных мероприятий в России и за рубежом.

4. Научные результаты, их ценность

Рукопись диссертации Ф.Ю. Шарикова изложена на 321 странице, имеет общепринятую структуру и состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы из 309 использованных источников. Особенностью диссертационной рукописи является наличие выводов к каждой главе.

Существенным научным результатом можно считать разработку методологии исследования гидротермальных процессов для направленного получения наноразмерных материалов с заданным набором свойств. При этом учитывалась возможность использования дополнительных воздействий, таких как ультразвуковое и микроволновое, на вещество. Анализ получаемых веществ, выполненный современными методами физико-химического анализа и электронной микроскопии, позволил с высокой достоверностью сопоставить тепловые эффекты, фиксируемые в калориметре, с изменениями размера и формы частиц в процессе роста. Полученные экспериментальные данные позволили создать основы для разработки математических моделей и предложить обобщенную модель автокатализа. Предложенный подход к исследованию процесса гидротермального синтеза функциональных материалов является весьма информативным и позволяет целенаправленно вести поиск оптимальных условий получения перспективных материалов. В работе удалось выделить факторы, существенно влияющие на тепло- и массообмен, без учета которых количественное масштабирование результатов, полученных на лабораторных реакторах, приводит к ошибочным результатам. В результате развитого в диссертации комплексного подхода к исследованию и масштабированию гидротермальных реакций предложена технологическая схема, которая, при дает возможность варьировать параметры процесса для получения продукта с заданными параметрами.

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 29 публикациях, в том числе в 4 статьях из перечня рецензируемых научных изданиях, рекомендованных Министерством науки и высшего образования Российской Федерации для публикации результатов диссертаций на соискание учёной степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 9 статьях – в изданиях из Перечня ВАК и входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus, Web of Science, в 8 статьях – в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus, Web of Science, в 2 монографиях издательства Lambert Academic Publishing. При выполнении работы получены 3 свидетельства об официальной регистрации программ для ЭВМ.

5. Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации

Теоретическая значимость этой диссертационной работы связана с разработкой нового метода исследования и поиска параметров ведения реакций в гидротермальных реакторах, которые обеспечивают получение заданного продукта, а именно – кинетической модели для процессов с тепловыделением, а также модели тепло- и массообмена в автоклаве при отсутствии перемешивания. Особенностью именно этой работы является то, что в ней описываются процессы получения нанодисперсных веществ – оксидов, фосфатов и силикатов. Диссертант предложил технологическую схему получения таких веществ в автоклавных установках, в которых реализуется гидротермальная обработка. Важной составляющей является создание программного обеспечения для расчета кинетических параметров процессов, в том числе протекающих автокаталитически.

6. Рекомендации по использованию результатов работы

Результаты диссертационной работы Шарикова Ф.Ю. имеют как теоретическое, так и прикладное значение. Основной научно-прикладной результат работы, заключающийся в создании подходов к исследованию гидротермальных процессов для получения новых материалов и масштабированию этих процессов, может быть успешно внедрен и применен как в профильных научно-исследовательских и проектных институтах, так и на

действующих опытно-промышленных малотоннажных производствах. С этой точки зрения работа имеет потенциал применения для получения новых материалов различной дисперсности. В частности, получение оксидных систем для перспективных катализаторов может быть применено в Федеральном исследовательском центре Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Отдел материаловедения и функциональных материалов).

Гидротермальная обработка является известным методом для получения чистых веществ и материалов, в том числе оптического назначения. В связи с этим, для получения высокочистых веществ и реактивов с использованием гидротермальной технологии результаты диссертации могут быть рекомендованы для внедрения в ФГУП «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (ИРЕА), на опытном производстве ИРЕА («Опытно-Экспериментальный завод ИРЕА-Новомосковск»). Проведение совместных исследований с этими организациями может привести к созданию современных технологий в достаточно короткий интервал времени. Возможно, также, применение разработанных методов на предприятии в Гусь-Хрустальном.

По направлению получения перспективных цеолитных и молекулярно-ситовых катализаторов для нефтехимической промышленности с использованием гидротермальной технологии можно рекомендовать для внедрения результатов диссертации Шарикова Ф.Ю. в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (Лаборатория «Катализаторов нефтехимических процессов»).

По направлению получения перспективных катодных материалов для химических источников тока можно рекомендовать внедрение в Центре по электрохимическому хранению энергии, СколТех (пилотный участок масштабирования синтеза катодных материалов), Саратовском национальном исследовательском государственном университете им. Чернышевского, Институте физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН.

Хорошо известно, что методы калориметрии достаточно широко применяются в настоящее время для контроля качества продуктов производства

лекарственных средств и нефтепродуктов. Результаты диссертации Ф.Ю. Шарикова позволяют использовать калориметрию для отслеживания не результатов, а самого процесса получения вещества, что является новым шагом. Подход, приведенный в диссертации, может быть использован и для анализа не только гидротермальных процессов. В частности, можно изучать процессы в индустрии основного органического синтеза, в которых происходит значительное тепловыделение, с использованием кинетической модели тепловыделения при управлении реакцией для поддержания необходимого режима в аппарате, как это упомянуто в работе диссертанта, приведенной в одной из монографий диссертанта.

7. Замечания и вопросы по работе

В целом, диссертационная работа представляется цельным комплексным исследованием и производит положительное впечатление, однако имеются замечания и вопросы.

1. В качестве замечания можно выделить встречающиеся в диссертации 2 различных названия тубулярных наноструктур соединения $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ – наносвитки и нанотрубки. Несомненно, оба слова обозначают свернутые структуры, но если в свитке внутренняя и внешняя граница пластины не замкнуты, то нанотрубка имеет незамкнутую часть только в торцах, да и то не всегда. Этот факт оказывает влияние как на электронные (особенно в углеродных наноструктурах), так и на механические свойства. Кроме того, нельзя исключить и «разворачивание» наносвитка при интеркаляции.

2. Заметим, также, что можно было более детально описать возможность использования разработанных в диссертационной работе подходов по описанию кинетики реакций в гидротермальных реакторах при переходе от лабораторных к промышленным масштабам. Проблема масштабирования может играть ключевое значение для практического применения результатов диссертации.

3. Достаточно трудно читается Вывод 2 диссертации: «Для проведения сравнительно быстрых процессов, при которых значительная конверсия может быть достигнута в *нестационарном по температуре режиме* внутри реактора,

необходимо специально подбирать и использовать *стационарные температурные режимы* на основе развитого в работе подхода...».

4. На дифрактограммах в гл.6 не указано, какие рефлексы относятся к какому соединению. Это важно, поскольку автор указал наличие примеси гидроксида магния в образцах.

5. Использован несколько неудачный термин «солевые материалы» применительно к хризотилу и монтморилониту. В строительстве этот термин аналогичен названию «соляные материалы» и применяется к материалам из каменной соли.

6. Незначительное замечание можно сделать и встречающиеся в тексте двойное написание численных величин, в которых десятичная часть отделяется то точкой, то запятой. Это несколько неудобно при чтении текста.

7. Работа является весьма перспективной для получения наноматериалов с заданным размером и формой частиц. Если автор продолжит исследования в этом направлении, нам кажется, что было бы очень желательно продолжить работы по гидротермальному синтезу «свернутых структур» (таких, например, как галуазит – встречающийся в природе трубчатый алюмосиликат), которые находят все большее применение в качестве упрочняющих компонентов неорганических и гибридных материалов в строительстве, медицине (в качестве материалов костных имплантов) и других областях.

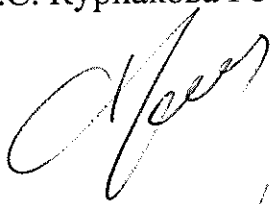
8. Заключение по диссертации

Диссертация «Развитие научных основ гидротермальной технологии получения дисперсных неорганических материалов», представленная на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ, полностью отвечает требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», утвержденного приказом ректора Горного университета от 20.05.2021 № 953 адм, а её автор Шарикив Феликс Юрьевич


заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Отзыв на диссертацию и автореферат диссертации Шарикова Феликса Юрьевича обсужден и утвержден на расширенном заседании лаборатории термического анализа и калориметрии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, протокол № 3 от 25.03.2022 года.

Заведующий лабораторией термического анализа и калориметрии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, д.х.н.

 Гавричев Константин Сергеевич

Секретарь заседания, к.х.н.

 Рюмин Михаил Александрович

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31

Официальный сайт в сети Интернет: www.igic.ras.ru

e-mail: info@igic.ras.ru

Телефон: +7 (495) 9520787

М.П.

