

## О Т З Ы В

официального оппонента профессора, доктора технических наук Яценко Елены Альфредовны 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

### 1. Актуальность темы диссертации

Моделирование процессов синтеза новых неорганических материалов на основе математических моделей реакций является важной составной частью современных исследований по разработке технологии их получения. Математическую модель реакции обычно создают на основе экспериментальных кинетических исследований, для которых во многих случаях актуально использовать именно методы *in situ* контроля конверсии компонентов, так как классические методы исследования кинетики с периодическим отбором проб имеют ряд принципиальных ограничений и не всегда приводят к нужным результатам. Эти ограничения, в частности, могут быть обусловлены трудностями реализации представительного отбора проб при исследовании процессов, проведение которых требует применения высокого давления и высокой температуры, для процессов в многофазной системе и агрессивной среде, для сравнительно быстрых процессов или трансформаций. Некоторые эти особенности в полной мере или частично можно отнести к проведению гидротермальных реакций синтеза дисперсных неорганических материалов в реакторах-автоклавах в рамках соответствующей технологии. Очевидно, что выбранный метод исследования должен адекватно отражать кинетику ключевых химических реакций и фазовых превращений. *In situ* калориметрия теплового потока является одним из перспективных и сравнительно доступных экспериментальных методов изучения кинетики и механизма различных химических реакций в сложных условиях. Диссертационная работа Шарикова Ф.Ю. посвящена развитию методологии экспериментального исследования и последующего моделирования гетерофазных гидротермальных процессов с использованием калориметрии Кальве и физико-химических методов анализа промежуточных и конечных продуктов. В качестве объектов изучения им были выбраны различные дисперсные и наноразмерные материалы (простые оксиды, сложные солевые системы) и реакции их получения. Поиск оптимальных технологических режимов проведения этих реакций, влияние условий проведения

ОТЗЫВ

ВХ. № 9-52 от 04.04.2022  
АУ УС

реакций на результат, решение задачи масштабирования при разработке технологии получения конкретных продуктов – все эти задачи могут быть в той или иной мере реализованы в рамках развитого автором подхода. Таким образом, актуальность выбранной темы работы и необходимость исследований и расчетов с использованием моделирования кинетических реакций при разработке технологии получения новых неорганических материалов сомнений не вызывает.

## **2. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их новизна**

Обоснованность и достоверность научных положений, выдвинутых в диссертации Шарикова Ф.Ю., полученных экспериментальных результатов, выводов и рекомендаций - обеспечены представительным выбором объектов исследования, направленностью и значительным объемом экспериментальных исследований кинетики гидротермальных реакций, использованием в работе комплекса современного калориметрического оборудования и физико-химических методов исследования состава, структуры и свойств функциональных дисперсных материалов; широким применением методов математического моделирования и статистического анализа при обработке и интерпретации полученных результатов, разработкой «цифровых двойников» гидротермальных реакций и реакторных процессов с использованием современных программных средств; обобщением полученных результатов на основе современных представлений неорганической химии, физической химии и химии твердого тела. При выполнении исследований автор активно сотрудничал с ведущими российскими специалистами, представляющими известные научные школы по тематике синтеза и исследования дисперсных функциональных материалов. Можно упомянуть химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва), Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (Санкт-Петербург). Результаты работы нашли отражение в совместных публикациях с ведущими российскими учеными. Шариков Ф.Ю. неоднократно выступал с научными докладами на профильных конференциях и семинарах.

## **3. Основные научные результаты, их ценность**

На защиту автор выносит ряд научных положений и результатов.

1) Методология исследования и моделирования процессов гидротермального синтеза дисперсных оксидных материалов с использованием калориметрии Кальве и формально-кинетических моделей для описания экспериментальных данных с учетом результатов анализа продуктов реакции в конечных точках. Этот подход был развит при исследовании ряда значимых объектов. Сначала были изучены закономерности гидротермального синтеза высокодисперсного оксида

цинка при гидротермальной обработке прекурсоров с различной химической предисторией, определены тепловые эффекты, проведен анализ микроструктуры продуктов и моделирование реакций с использованием формально-кинетической модели обобщенного автокатализа. Показано, как можно контролировать проведение гидротермальной реакции в суспензиях.

2) Этот подход был использован при кинетическом исследовании гидротермального синтеза дисперсных оксидов  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  при гидротермальной обработке соответствующих свежесозданных аморфных прекурсоров с различной химической предисторией. Был убедительно доказан автокатализ в реакциях формирования нанокристаллических оксидных фаз, дано объяснение найденным закономерностям и обосновано применение модели обобщенного автокатализа для кинетического описания тепловыделения и кристаллизации. Предложена последовательность формирования моноклинной модификации диоксида циркония при высокотемпературном гидролизе растворов нитрата цирконила.

3) Затем автор предпринял систематическое исследование реакций гидротермального синтеза неорганических наносвитков и нанопластин со структурой хризотила  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  с использованием калориметрии Кальве как основного кинетического метода. Было показано, что в этом случае за тепловыделение отвечает сложный процесс гидратации исходного оксида магния в присутствии и при участии аморфного  $\text{SiO}_2$ , причем в нейтральной среде процесс не сопровождается самоускорением и в результате формируются частицы пластинчатой формы. В присутствии минерализатора ( $\text{NaOH}$ ) процесс гидратации исходной смеси идет с самоускорением и последующим образованием наносвитков. Показано, что при определенных условиях возможно калориметрически зафиксировать момент перехода продукта к морфологии наносвитков за счет скачкообразного изменения теплоемкости в точке перехода, что надежно подтверждает сформулированный ранее механизм формирования неорганических наносвитков. Автор вполне отдает себе отчет, что при исследовании формирования сложных структур *in situ* калориметрия теплового потока как метод имеет фундаментальные ограничения, и необходимо иметь больше информации о фазовой трансформации продукта на заключительной стадии, либо, при возможности, дополнять исследование *in situ* дифракционными методами изучения гидротермальных реакций.

4) Далее были изучены закономерности кинетики теплопоглощения, изменения микроструктуры и морфологии при гидротермальном синтезе сложных фосфатов состава  $\text{LiMPO}_4$ , ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ ) с различной предисторией прекурсоров, нашедших применение в качестве катодных материалов в литий-ионных аккумуляторах. Показано, что эти процессы сопровождаются поглощением тепла,

что характерно для фазовых трансформаций частично или полностью окристаллизованных прекурсоров. Были определены тепловые эффекты и установлена взаимосвязь условий приготовления прекурсоров, характера и температурных интервалов теплоглощения и морфологии продуктов реакции. Найдены условия одностадийного разложения прекурсоров синтеза  $\text{LiFePO}_4$  и предложено одно из возможных направлений существенного понижения температурного интервала первичной дегидратации прекурсора на основе фазы вивианита  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при переходе к сольво-гидротермальному синтезу. Доказано, что прекурсоры для синтеза смешанных составов  $\text{LiMPO}_4$ , ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ ) разлагаются в гидротермальных условиях в одну стадию, не так, как при синтезе индивидуальных  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{LiMnPO}_4$ . Это подтверждает высокую однородность таких прекурсоров и дает инструмент контроля для совершенствования технологии гидротермального синтеза перспективных катодных материалов на основе сложных фосфатов смешанных составов.

5) На модельном объекте (гидротермальный синтез дисперсного  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  из ксерогелей различной предыстории, глава 4.5) показано направление и возможные перспективы использования ультразвуковой обработки при подготовке прекурсоров гидротермального синтеза. Полученные в работе Шарикова Ф.Ю. результаты позволяют сделать выводы о том, как это может влиять на кинетику реакции и характеристики продукта. В данном случае *in situ* калориметрия может рассматриваться как инструмент для характеристики реакционной способности аморфных ксерогелей.

6) Предложено решение проблемы масштабирования процессов гидротермального синтеза оксидных и солевых материалов в аппаратах-автоклавах без механического перемешивания и с подводом-отводом тепла через стенки. Аппараты такого типа достаточно широко распространены, и во многих случаях они предпочтительны при гидротермальном синтезе дисперсных материалов с морфологией частиц в виде пластин, стержней или трубок. Показано, что движущей силой тепло- и массообмена в таких аппаратах является естественная конвекция. При этом вклад конвективного теплообмена многократно возрастает при увеличении объема аппарата. Даже в исследовательском микрореакторе объемом  $\sim 8,5 \text{ см}^3$ , предназначенном для проведения кинетических экспериментов в калориметре теплового потока, при нестационарных режимах нагрева со значительной разницей температур на стенке и в реакционной массе в начальный момент времени – поле температур и конверсий при определенных условиях может быть сильно неоднородным. При переходе к объему от 1 л и более это может стать критичным для получения продуктов с высокой фазовой и морфологической однородностью. В работе развит алгоритм выбора и

тестирования оптимального температурного режима для проведения гидротермального синтеза в конкретном аппарате с использованием кинетической модели реакции. Подход основан на моделировании поля температур и концентраций в выбранном реакторе-автоклаве с учетом кинетики и теплового эффекта гидротермальной реакции, температурного режима на стенке и конвективного тепло- и массообмена. На основании накопленного опыта предложена принципиальная технологическая схема организации опытного многоассортиментного малотоннажного производства функциональных неорганических материалов в реакторах-автоклавах с использованием развитого подхода к исследованию, моделированию и масштабированию гидротермальных реакций. Получено положительное решение по заявке на патент.

7) Развитый подход был использован для получения наноструктурированных микро-добавок на основе синтетического хризотила в цементный клинкер для повышения скорости набора и увеличения конечной прочности бетона. Для синтеза этих добавок был использован лабораторный гидротермальный реактор объемом 1 л. Образцы их были испытаны в заводской лаборатории на действующем цементном производстве (ЗАО «Метаким», г. Волхов) по методике ГОСТ 310.1-5 в рамках проведения договорной работы. Была показана эффективность применения таких добавок в микро-количествах при создании специальных сортов цемента.

Результаты работы представлены и изложены достаточно убедительно, просматривается логика автора при выборе направления исследования, аргументации объектов исследования. Шариков Ф.Ю. провел значительный объем экспериментальных исследований реакций синтеза и моделирования с использованием полученных данных. Предложенный в работе подход с использованием кинетических моделей и моделей аппаратов можно успешно применять не только к гидротермальным реакциям и процессам.

Результаты диссертационной работы в достаточной степени представлены 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.

#### **4. Теоретическая и практическая значимость работы**

В работе предложен новый метод исследования и поиска оптимальных условий проведения гидротермальных реакций синтеза оксидных и солевых дисперсных материалов со структурно-чувствительными свойствами на основе кинетической модели реакции с тепловыделением и модели тепло- и массообмена в реакторе-автоклаве за счет естественной конвекции. С применением этого подхода были разработаны научные основы получения ряда важнейших нанодисперсных оксидов ( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ), а также синтетического хризотила состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  с морфологией наносвитков и нанопластин и сложных дисперсных фосфатов  $LiMPO_4$  ( $M = Fe, Mn$ ) с контролируемой морфологией частиц. Для этих объектов были разработаны математические модели реакций гидротермального синтеза и подтверждена их адекватность. Предложена принципиальная технологическая схема получения дисперсных оксидных и солевых материалов с использованием гидротермального синтеза в реакторах-автоклавах. С учетом установленных закономерностей синтезирован и испытан ряд перспективных наноструктурированных добавок в цементный клинкер для увеличения скорости набора прочности и повышения конечной прочности бетонных композиций. Разработанный в работе подход универсален и может быть успешно применен при создании и совершенствовании технологии получения многих других дисперсных продуктов.

Результаты, полученные при выполнении диссертации, используются, в том числе, при выполнении договорных работ, при подготовке магистерских и кандидатских диссертаций, в учебно-научном процессе Санкт-Петербургского горного университета при проведении лекционных и практических занятий по курсам «Устойчивость и безопасность реакторных узлов», «Моделирование объектов и систем» для магистров кафедры автоматизации технологических процессов.

#### **5. Замечания по работе**

По представленной диссертации и автореферату имеются следующие замечания:

По Введению. Положения, выносимые на защиту (стр. 15-16), сформулированы весьма кратко, возможно, имело смысл показать в них конкретные установленные соискателем оптимальные условия получения продуктов с контролируемой морфологией (п.4 Положений) и другие.

По Главе 1. Глава 1 достаточно объемная и разноплановая. Подробная обзорная информация по уникальным методам исследования гидротермальных реакций представляет несомненный интерес для специалистов. Но, возможно, следовало бы разделы 1.2 и 1.3 (калориметрия и особенности кинетического анализа калориметрических данных, стр. 53-77) вынести в отдельную главу, а

литературные данные по исследованию кинетики гидротермальных реакций (например, формирование наноразмерного  $ZrO_2$ , стр. 38-41, механизм фазообразования  $TiO_2$ , стр. 45-47) – в Главу 2, раздел 2.2.

По Главе 2. Проведенный обзор по различным объектам исследования (дисперсные оксиды, синтетический хризотил, сложные фосфаты) представлен также весьма разнопланово. Например, по дисперсному оксиду цинка приведена обширная информация, иногда даже излишне подробная, по оксидам подгруппы титана она, напротив, очень краткая, но с отсылкой на тематические обзоры по теме. Как было ранее указано, литературные данные по кинетике формирования этих оксидов приведены также в Главе 1 в соответствии с логикой изложения автора, по мнению оппонента, более уместно было бы объединить все литературные данные в одной главе.

По Главе 3. В этой главе приведены экспериментальные методики и использованное для исследований оборудование. К сожалению, в автореферате эта глава представлена очень кратко (стр. 18), и для информации по использованному оборудованию и режимам проведения экспериментов необходимо обращаться к тексту диссертации или статьям.

По Главе 4. В автореферате абсолютно не представлены результаты, изложенные в двух разделах данной главы: Раздел 4.1.1 (влияние избыточного давления в газовой фазе и состава газовой атмосферы на кинетику гидротермальной реакции) и раздел 4.2.4 (формирование моноклинной модификации нанодисперсного  $ZrO_2$  с использованием высокотемпературного гидролиза), не смотря на сжатый объем реферата необходимо было бы представить результаты данных разделов, хотя бы кратко.

На дифрактограмме (рисунок 4.3.5, раздел 4.3) не указаны рефлексы примесной фазы  $MgO$ . для предыстории 2. Рисунки в этом разделе идут после текста, что допустимо, но затрудняет восприятие материала.

Раздел 4.4. несколько перегружен материалом, приведен значительный объем экспериментальных данных по проведенным исследованиям и анализу продуктов (подразделы 4.4.1-4.4.3). Это производит впечатление некоторой избыточности, часть информации (например, подраздел 4.4.1 в значительной степени) можно не приводить без существенного ущерба для понимания материала. Систематизация и обобщение результатов представлены в подразделе 4.4.4, достаточно компактном и информативном. Электрохимические характеристики катодных материалов были получены, но в диссертации не приведены, отмечена оптимальная предыстория синтеза и дана ссылка на соответствующую статью в *Crystal Growth & Design* ([303], стр. 205).

В разделе 4.5 показаны перспективы применения ультразвуковой обработки для получения дисперсных материалов, в частности, при формировании

прекурсоров в виде ксерогелей на примере гидротермального синтеза оксида железа. Раздел достаточно интересный и содержательный, но некоторые результаты, например, характеристика мезоструктуры ксерогелей с использованием малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) в диссертации также не приведены, дана ссылка на соответствующую публикацию в *Physical Review B* ([285], стр. 219).

По Главе 5. Несмотря на то, что в главе приведен значительный объем результатов моделирования процессов в реакторах с учетом конвективных потоков, вопросы вызывают некоторые не конкретные, не содержащие численных параметров и достаточно размытые формулировки, например «...сохраняется значительная разность температур в течение продолжительного времени, если использовать *быстрые нестационарные режимы прогрева*» (стр. 245), «...*максимально допустимая скорость нагрева для аппарата такого объема*» (стр. 262).

По Главе 6. Замечание аналогично тому, что было сделано по разделу 4.4 – избыточность представления информации, результаты по менее эффективным добавкам (например, подраздел 6.3.2, стр. 282-286) можно не приводить.

Сделанные замечания в целом не снижают общий достаточно высокий уровень выполненной работы, результаты которой, несомненно, интересны и полезны как для планирования и проведения поисковых исследований по синтезу новых функциональных и конструкционных дисперсных материалов, так и для развития уже известных методов гидротермального синтеза конкретных материалов, выбора оборудования и технологических условий. Автореферат диссертации в целом дает представление о структуре, объеме, основных положениях и выводах по представленной работе.

Количество публикаций по теме диссертации, уровень публикаций и тематика изданий соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» Горного университета. Таким образом, можно сделать вывод, что представленная диссертация является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной научно-технической задачи и получены результаты, имеющие значение при исследовании и разработке методов получения новых функциональных неорганических материалов, создания научных основ соответствующей технологии.

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 ее автор **Шариков Феликс Юрьевич** заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

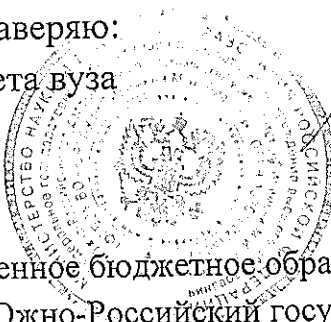
Заведующая кафедрой «Общая химия и технология силикатов»  
ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный  
политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»,  
профессор, доктор технических наук  
(специальность 05.17.11 – Технология силикатных и  
тугоплавких неметаллических материалов)



Яценко  
Елена Альфредовна

« 30 » 03 2022 г.

Подпись Яценко Е.А. заверяю:  
Ученый секретарь Совета вуза



Холодкова  
Нина Николаевна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Южно-Российский государственный  
политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»,  
Адрес: 346428, Ростовская область, г. Новочеркасск,  
ул. Просвещения, 132, ЮРГПУ (НПИ)  
Официальный сайт в сети Интернет: [www.npi-tu.ru](http://www.npi-tu.ru)  
телефоны: +7(928)763-91-81, +7(863) 525-51-35  
e-mail: [e\\_yatsenko@mail.ru](mailto:e_yatsenko@mail.ru)