

О Т З Ы В

официального оппонента, доктора химических наук **Шляхтина Олега Александровича** 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

Производство многих современных функциональных и конструкционных материалов невозможно представить без активного использования ультрадисперсных порошков и наноматериалов, которые в значительной степени определяют их свойства. Дальнейшее развитие такого производства требует соответствующего развития массового производства высококачественных тонких порошков, которое в лучшем случае реализовано на уровне пилотных установок, а в худшем - просто отсутствует. Создание и масштабирование высокопроизводительных технологических установок для производства ультрадисперсных порошков, в свою очередь, во многом сдерживается недостатком достоверной научной информации об особенностях физико-химических процессов, протекающих при их получении различными методами.

Одним из уникальных методов получения таких порошков является сольвотермальный синтез, частным случаем которого является гидротермальный метод, позволяющий получать слабоагрегированные нано- и ультрадисперсные частицы высокой степени кристалличности. В случае многокомпонентных оксидных соединений такое сочетание свойств практически недостижимо для любых других методов получения ультрадисперсных материалов на их основе. Научные основы промышленного использования гидротермального синтеза были во многом заложены трудами советских ученых, в результате многолетних усилий которых было развито промышленное производство монокристаллов гидротермальными методами. К сожалению, значительная часть установленных ими закономерностей может иметь лишь ограниченное применение при получении высокодисперсных порошков, синтез которых протекает в существенно менее исследованных областях температур, давлений и составов жидких сред, используемых при синтезе. В ряде случаев сказывается и недостаток экспериментальных данных о процессах синтеза ультрадисперсных и нанопорошков наиболее востребованных оксидных и фосфатных материалов (TiO_2 , ZrO_2 , $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$), необходимых для целенаправленного изменения их функциональных свойств. Это делает весьма актуальной и своевременной тему диссертационной работы Ф.Ю. Шарикова,

ОТЗЫВ

ВХ. № 9-С1 от 11.04.22
АУ УС

полностью ориентированной на создание научных основ массового производства высокодисперсных оксидных порошков гидро- и сольвотермальными методами.

2. Научная новизна, практическая значимость, обоснованность научных положений, достоверность выводов и рекомендаций

Научная новизна представленной работы определяется, по моему мнению, сочетанием нескольких важных элементов. Первым из них является активное использование калориметрии Кальве как инструмента исследования химических реакций в гидротермальных условиях. Такого рода работы в принципе существуют, но их количество, как и количество полученной с их помощью научной информации, пока крайне ограничено, и многие экспериментальные исследования, описанные в данной работе, выполнены автором впервые. Ф.Ю. Шариковым впервые предложен также необычный, по-своему уникальный подход к формально-кинетическому анализу кривых тепловыделения, полученных в результате гидротермальных экспериментов, основанный на использовании элементов жидкофазной кинетики. Такого рода описания полностью оправдали себя с практической точки зрения, поскольку с высокой степенью точности описывали экспериментальные кинетические кривые синтеза различных материалов в гидротермальных условиях. Кроме того, автором и его коллегами получен ряд новых оригинальных экспериментальных данных, раскрывающих особенности процессов гидротермального синтеза для некоторых практически важных, но недостаточно исследованных материалов, как, например, оксид гафния, а также проведены эксперименты с использованием нескольких экстремальных воздействий одновременно, и при этом охарактеризованы свойства образующихся продуктов.

Практическая значимость представленной работы для научных исследований связана в первую очередь с предложенным автором методом использования калориметрии Кальве для оценки реальной продолжительности процессов гидротермального синтеза различных материалов. Практически во всех, достаточно многочисленных, современных работах по гидротермальному синтезу в качестве основного варьируемого параметра рассматривается температура процесса; при этом выбор его продолжительности, как правило, фиксирован и никак не объясняется, либо ограничивается ссылкой на некие эмпирические соображения или предыдущие работы. В качестве самостоятельной переменной исследуемых процессов их продолжительность обычно не рассматривается. Это во многом связано с фактическим отсутствием доступных инструментов для исследования гидротермальных процессов *in situ* и значительной трудоемкостью кинетического эксперимента с последовательным увеличением времени синтеза. Предлагаемый автором метод, основанный на прямом использовании калориметрии Кальве в гидротермальных условиях, позволяет,

наряду с получением кинетических кривых фазообразования, в течение одного эксперимента определить полную продолжительность процесса синтеза даже в тех случаях, когда он является многостадийным и с трудом поддается формально-кинетическому описанию.

Отдельного упоминания заслуживает и практическая значимость диссертационной работы Ф.Ю. Шарикова для отечественной промышленности современных наноматериалов. Необходимость масштабирования гидротермальных процессов, реализованных в лабораторных условиях, не только становится, но уже стала весьма актуальной, например, для процессов синтеза ультрадисперсных порошков LiFePO_4 – одного из основных катодных материалов современных литий-ионных аккумуляторов, применяемых в качестве источников питания для электронных и электрических устройств высокой мощности, включая электромобили. Одним из факторов, сдерживающих их массовое производство, являются недостаточные масштабы производства современных аккумуляторов необходимой мощности. При этом научные основы расчета режимов работы реакторов для гидротермального синтеза, которые позволяли бы воспроизводить при массовом производстве свойства высокодисперсных порошков, синтезированных в лабораторных условиях, до настоящего времени практически отсутствовали. Расчетные методы и подходы, предложенные и апробированные в диссертационной работе Ф.Ю. Шарикова, основаны на экспериментальных данных и являются необходимым и важным шагом к выработке алгоритма масштабирования для промышленных гидротермальных процессов.

3. Структура и содержание работы

Текст диссертации состоит из введения, двух глав литературного обзора, экспериментальной части, трех глав с обсуждением экспериментальных и теоретических результатов работы, заключения и списка цитируемой литературы. Во введении сформулированы основная идея, цели и задачи исследования, а также соображения автора по поводу актуальности предлагаемой темы, степени её разработанности; основных аспектов, определяющих научную новизну данного исследования, и его теоретической и практической значимости. Представлены также основные положения, выносимые автором на защиту. Большинство высказанных автором соображений не вызывает возражений, за исключением точной формулировки цели работы, которая явно направлена не только на синтез конкретных материалов гидротермальным методом, но и на разработку новых подходов и методов такого синтеза с активным использованием калориметрии Кальве и математического моделирования, как справедливо отмечает сам автор в ходе дальнейшего обсуждения.

Изложению экспериментальных результатов предшествует обзор литературы, объем и содержание которого свидетельствуют о хорошей научной эрудиции автора. Список цитируемой литературы содержит 309 наименований. Первая глава литературного обзора,

посвященная анализу современных физико-химических методов исследования *in situ* реакций в жидких средах при повышенных давлениях и температурах, является, на мой взгляд, одним из украшений данной работы. Она написана заинтересованным автором, который досконально знает предмет исследования и давно им интересуется. Вследствие большой технической сложности проведения подобных исследований работ методического характера в этой области существует не так много, и они описаны автором достаточно подробно, с приведением основных схем экспериментальных устройств, используемых для соответствующих измерений, а в случае калориметрии Кальве, «якорного» экспериментального метода этой работы, - и фотографиями соответствующих современных приборов. В данном разделе приведен также анализ особенностей методов кинетического анализа данных калориметрии теплового потока.

Вторая глава литературного обзора называется «Выбор объектов для разработки методологии и исследования процессов гидротермального синтеза» и в основном содержит краткое, а в некоторых случаях и достаточно полное описание основных исследований в области гидротермального синтеза различных видов высокодисперсных материалов, исследуемых в данной работе. Раздел написан хорошим литературным языком и читается легко и с интересом, хотя полнота описания материала в различных разделах заметно различается. Наибольший интерес для читателя представляет, по моему мнению, раздел, посвященный материалам на основе оксида цинка, изучению которых автор явно посвятил много времени и сил. Достаточно подробно описано современное состояние дел в области синтеза катодных материалов семейства оливинов, которые представляют наибольший практический интерес с точки зрения реализации практических результатов данного исследования. В то же время информация о гидротермальном синтезе и свойствах ультрадисперсных порошков индивидуальных оксидов титана, циркония и железа и сложных оксигидроксидов магния и кремния со структурой хризотила изложена весьма конспективно. Выводы из этой главы литературного обзора содержат элементы сравнительного анализа и в целом оставляют весьма благоприятное впечатление.

4. Объем и достоверность экспериментальных результатов

Подробное описание методики проведения экспериментов, приведенное для каждого материала в отдельности, убеждает в достоверности экспериментальных результатов, полученных автором. Достаточно подробно описаны и методы физико-химических исследований полученных образцов. При этом не выглядит достаточно убедительным выбор автора, поместившего описание калориметрических экспериментов в раздел «Методы синтеза», а не «Методы исследования» данного раздела. Стоило бы также привести именно в этом разделе информацию о программном обеспечении, используемом при математическом

моделировании гидротермальных процессов с целью их масштабирования, которому посвящена значительная часть представленной работы. В то же время явно излишним выглядит наличие в данной главе раздела «Выводы», поскольку основное её содержание и без того изложено предельно конкретно и конспективно в соответствующих разделах.

Раздел обсуждения результатов, посвященный исследованию процессов гидротермальной кристаллизации оксида цинка, мне кажется одним из лучших в данной работе. Возможно, это связано с относительной простотой исследуемого объекта с химической точки зрения, но именно здесь автором впервые сформулирована и апробирована идея использования модели автокатализа для описания кинетики гидротермальных процессов. Значительная часть последующих экспериментальных исследований во многом нацелена на доказательство универсальности и подтверждение эффективности данной модели. Мои безусловные симпатии, как специалиста в области химии твердого тела, принадлежат также разделу работы, посвященному экспериментальным исследованиям гидротермального синтеза нанотрубок на основе хризотила $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, в которых автор проявил себя как талантливый и настойчивый экспериментатор в области тонкого синтеза современных наноматериалов. Для предстоящего создания промышленного гидротермального производства катодных материалов на основе фосфатов лития и переходных металлов очевидную ценность представляет большой и содержательный раздел работы, посвященный изучению поведения соответствующих реакционных смесей в гидро- и сольвотермальных условиях, хотя в данном случае хотелось бы видеть и более подробный анализ электрохимического поведения синтезированных материалов. Этого недостатка практически лишена глава работы, посвященная проверке ряда основных положений работы на практике и использованию некоторых из продуктов гидротермального синтеза в качестве добавок в условиях реального производства товарных цементов. Одним из главных выводов из главы работы, посвященной проблемам масштабирования гидротермальных процессов, является необходимость сочетания при построении математической модели реактора как кинетической модели процесса, определённой в лабораторных условиях, так и макрокинетических особенностей процессов тепло-и массообмена в аппаратах большой емкости за счёт естественной конвекции. Непосредственное воспроизведение в больших реакторах режимов синтеза, установленных в ходе лабораторных экспериментов на малых установках, как правило, возможно только при использовании принудительного перемешивания реакционной смеси.

В разделе «Заклучение» сформулирован ряд наиболее общих, основополагающих выводов из работы в целом и отдельных ее разделов, с большинством из которых можно только согласиться. Кроме них, в данном разделе целесообразно было бы привести

соображения автора по поводу основных, наиболее перспективных направлений дальнейших исследований в большой и интересной области знания, которую охватывает тематика диссертационной работы.

5. Апробация результатов работы и публикации

Согласно представленным данным, диссертационная работа Ф.Ю. Шарикова прошла достойную апробацию, её результаты были представлены и обсуждались на 17-ти международных и всероссийских научных конференциях. За свои исследования автор отмечался премией издательства «МАИК/Наука» (2007 г.) и дипломом XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии (RTAC-2013) за лучший доклад по исследованиям с использованием калориметрии Кальве.

Основные научные результаты, полученные автором диссертации, достаточно полно 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.

6. Замечания и вопросы по работе

К содержанию и тексту этого большого и разнопланового исследования, безусловно, имеются и некоторые замечания.

1) Одной из главных и наиболее интересных научных находок автора, безусловно, является использование для описания топохимических превращений при гидротермальном синтезе кинетической модели автокатализа, ранее использовавшейся применительно к реакциям в жидкой фазе. Эффективность практического использования таких моделей при синтезе неоднократно подтверждена автором экспериментально. В то же время хотелось бы, чтобы в ходе дальнейшего развития этих работ автор сформулировал модель физической реализации этих представлений на топохимическом уровне, уровне реагирующей частицы твердого тела, на котором принято иллюстрировать основные кинетические модели топохимических процессов.

2) Большое место в представленной работе занимает разработка и проверка математических моделей, которые могут быть использованы при масштабировании процессов гидротермального синтеза. Результаты моделирования, описанные в работе, убеждают в целесообразности применения предлагаемых подходов. В то же время следует убедиться, что

в ходе реализации процессов гидротермального синтеза невозможна или хотя бы маловероятна реализация сценариев эволюции реакционных систем, связанных с проявлением процессов детерминистского хаоса, что резко затрудняет прогнозируемость конечного результата. При наличии таких проявлений следует принять меры к их устранению, а уже затем продолжать создание математических моделей масштабируемых процессов.

3) Некоторые описания отдельных стадий многостадийных процессов гидротермального синтеза, приведенные в работе, не выглядят бесспорными и нуждаются в дальнейшем уточнении. Так, в частности, первая стадия процесса дегидратации гидроксида цинка приписывается процессу кристаллизации аморфного гидроксида цинка (с. 117). При этом процесс явно имеет эндотермический характер, что не характерно для процессов кристаллизации. Аналогичным образом последняя стадия процесса образования хризотила в форме свитков приписывается образованию его трубчатой формы из нанопластинок, хотя процесс сопровождается заметным экзотермическим эффектом (с. 164). Трудно согласиться с автором и в том, что суммарный тепловой эффект процесса гидротермального синтеза может зависеть от условий его реализации, в частности, от скорости нагрева (с. 135). Наконец, одновременное образование двух различных модификаций оксида циркония при дегидратации соосажденных гидроксидов вряд ли является топотактическим; правильней было бы назвать это топохимическим процессом (с. 141).

4) В некоторых случаях спорными выглядят и используемые в работе формулировки. Так, в частности, не вполне ясен смысл использования термина «цифровые двойники» вместо общепринятого «математические модели»; различия между ними автор не комментирует. Методы химической кинетики обычно не используются для определения условий химического равновесия применительно к твердофазным реакциям (с. 63). Растровую электронную микроскопию вряд ли целесообразно применять для определения размеров агрегатов (с. 112), для этого обычно используют различные вариации методов, основанных на рассеянии света. В подписи к рисунку 4.2.1 (с. 133) автор явно имел в виду термическую устойчивость, а не реакционную способность гидроксидов. Не способствует восприятию излагаемого материала и неудачная компоновка ряда глав, когда все рисунки приводятся вместе в конце соответствующего раздела.

5) Замечания к тексту автореферата в целом соответствуют вышесказанному: не самая удачная формулировка цели работы и расположение большинства рисунков не в тексте автореферата, а на двух вкладках - в середине и в конце реферата. Неточно сформулированы также задачи раздела по синтезу LiMePO_4 : оптимизацией морфологии и размера синтезируемых частиц можно добиться увеличения удельной мощности, но не удельной емкости и рабочего потенциала катодного материала.

Высказанные замечания имеют частный характер, не влияют на высокую в целом оценку этой большой, интересной и полезной работы и в значительной степени являются рекомендациями автору при дальнейшем развитии исследований в данном направлении. 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, соответствует 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 № 953адм, а ее автор – **Шариков Феликс Юрьевич** – заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент,
ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии Химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
доктор химических наук

«31» мая 2022 г.

Шляхтин Олег Александрович

e-mail: oleg@inorg.chem.msu.ru тел.: +7 (985) 133-59-98

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Почтовый адрес: 119991 г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, дом 1, строение 3, МГУ,
химический факультет
Официальный сайт в сети Интернет: www.msu.ru, www.chem.msu.ru
e-mail: info@rector.msu.ru Телефон: +7 (495) 939-10-00, +7 (495) 939-10-83

Подпись **Шляхтина Олега Александровича** заверяю.

Декан Химического факультета МГУ, чл.-корр. РАН



С.Н. Калмыков