

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ГУ 212.224.15
ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА (ДОКТОРА) НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 26.04.2022 № 2

О присуждении Шарикову Феликсу Юрьевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора технических наук.

Диссертация «Развитие научных основ гидротермальной технологии получения дисперсных неорганических материалов» по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ - принята к защите 19.01.2022 г., протокол заседания № 1, диссертационным советом ГУ 212.224.15 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России, 199106, Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, дом 2, приказ ректора Горного университета о создании диссертационного совета от 24.06.2019 № 826 адм (с изменениями от 08.10.2020 № 1345 адм; от 24.11.2020 № 1664 адм; от 26.01.2021 № 88 адм; от 28.06.2021 № 1289 адм).

Соискатель, **Шариков Феликс Юрьевич**, 03 марта 1960 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Криохимический синтез высокодисперсных оксидных порошков с использованием процессов ионного обмена» по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия - защитил в 1991 году, в диссертационном совете, созданном на базе химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (ныне федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» Минобрнауки России, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, дом 1, строение 3, химический факультет).

Работает в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России в должности ведущего научного сотрудника Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов».

Диссертация выполнена на кафедре автоматизации технологических процессов и производств федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России.

Официальные оппоненты:

Гордеев Сергей Константинович, доктор технических наук, старший научный сотрудник, Акционерное Общество «Центральный научно-исследовательский институт материалов», лаборатория наноматериалов и карбидных композитов, начальник лаборатории;

Яценко Елена Альфредовна, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», кафедра «Общей химии и технологии силикатов», заведующая кафедрой;

Шляхтин Олег Александрович, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, кафедра неорганической химии, ведущий научный сотрудник,
дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук**, г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном **Гавричевым Константином Сергеевичем**, доктором химических наук, заведующим лабораторией термического анализа и

калориметрии и секретарем заседания к.х.н. Рюминым Михаилом Александровичем, и утвержденном **Жижинным Константином Юрьевичем**, доктором химических наук, профессором, чл.-корр. РАН, заместителем директора, указала, что теоретическая значимость диссертационной работы Шарикова Ф.Ю. 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 автокатализически. 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).

Соискатель имеет 48 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 29 работ, из них в рецензируемых научных

изданиях опубликована 21 работа, в том числе в 4 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой 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 зарубежных изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus, Web of Science. Получены 3 свидетельства об официальной регистрации программ для ЭВМ.

Общий объем – 19,5 печатных листов, в том числе 14,9 печатных листов - соискателя.

Публикации в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (Перечень ВАК)

Наиболее важные работы:

1. **Шариков, Ф.Ю.** Применение калориметрии Кальве для исследования процессов гидротермального синтеза нанокристаллических оксидов переходных металлов / **Ф.Ю. Шариков** // Цветные металлы. – 2010. – №7. – С. 73-77.

2. **Шариков, Ф.Ю.** Исследование кинетических закономерностей формирования нанокристаллического диоксида титана в гидротермальных условиях / **Ф.Ю. Шариков**, В.К. Иванов, Ю.В. Шариков, И.Н. Белоглазов // Цветные металлы. – 2008. – №5. – С. 47-51.

*Соискателем разработана концепция исследования процессов гидротермального синтеза дисперсных оксидных материалов с использованием *in situ* калориметрии Кальве, рассмотрены и обоснованы фундаментальные преимущества и ограничения этого метода на примере синтеза оксидов переходных металлов, изучены кинетические закономерности формирования нанокристаллического диоксида титана в*

гидротермальных условиях, рассмотрены математические модели аппаратов с теплообменом для проведения экзотермических реакций и последующего создания для них систем управления с кинетической моделью в контуре управления.

Публикации в изданиях из Перечня ВАК и входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus, Web of Science

Наиболее важные работы:

3. **Sharikov, F.Yu.** Formation of highly dispersed ZnO powders under hydrothermal conditions / **F.Yu. Sharikov**, A.S. Shaporev, V.K. Ivanov, Yu.V. Sharikov, Yu.D. Tret'yakov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2005. – V. 50. – I. 12. – PP. 1822-1828.
4. **Sharikov, F.Yu.** Hydrothermal synthesis of nanosized zirconia as probed by heat-flow calorimetry / **F.Yu. Sharikov**, P.E. Meskin, V.K. Ivanov, B.R. Churagulov, Yu.D. Tret'yakov // Doklady Chemistry. – 2005. – V. 403. – I. 4-6. – PP. 152-154.
5. **Sharikov, F.Yu.** Mechanism and kinetics of the hydrothermal synthesis of titanium dioxide / **F.Yu. Sharikov**, V.K. Ivanov, Yu.V. Sharikov, Yu.D. Tret'yakov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2006. – Vol. 51. – I. 12. – PP. 1841-1845.
6. **Sharikov, F.Yu.** Thermal analysis of formation of ZrO₂ nanoparticles under hydrothermal conditions / **F.Yu. Sharikov**, O.V. Almjasheva, V.V. Gusarov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2006. – V. 51. – I. 10. – PP. 1538-1542.
7. **Sharikov, F.Yu.** Effect of the thermal prehistory of components on the hydration and crystallization of Mg₃Si₂O₅(OH)₄ nanotubes under hydrothermal conditions / **F.Yu. Sharikov**, E.N. Korytkova, V.V. Gusarov // Glass Physics and Chemistry. – 2007. V. 33. – I. 5. – PP. 515-520.
8. Microwave-hydrothermal synthesis of gadolinium-doped nanocrystalline ceria in the presence of hexamethylenetetramine / E.A. Dolgopolova, O.S. Ivanova, **F.Yu. Sharikov**, Yu.D. Tret'yakov, et al. // Russian Journal of

Inorganic Chemistry. – 2012. – V. 57. – I. 10. – PP. 1303-1307.

9. Sharikov, Yu.V. Application of heat-flow calorimetry for developing mathematical models of reactor processes / Yu.V. Sharikov, **F.Yu. Sharikov**, O.V. Titov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2016. – V. 50. – I. 2. – PP. 225-230.

Соискателем изучены кинетические закономерности формирования нанодисперсного оксида цинка, нанокристаллических диоксидов титана, циркония, гафния и церия с использованием различных прекурсоров в гидротермальных условиях, охарактеризованы полученные дисперсные продукты и установлена взаимосвязь их характеристик с условиями синтеза, определены тепловые эффекты и получены кинетические модели соответствующих гидротермальных реакций. Исследовано влияние предыстории на процессы гидратации и кристаллизации наносвятков и нанопластина $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в гидротермальных условиях, определены тепловые эффекты реакций и найдены условия получения этих дисперсных продуктов с нужными характеристиками. Изложена концепция и алгоритм разработки математических моделей реакторных процессов с применением экспериментальных данных калориметрии теплового потока и кинетических моделей реакций.

Публикации в зарубежных изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus, Web of Science

Наиболее важные работы:

10. Benin, A.I. Automated system of kinetic research in thermal analysis. II. Organization of kinetic experiments in ASKR / A.I. Benin, A.A. Kossov, **F.Yu. Sharikov** // Journal of Thermal Analysis. – 1992. – Vol. 38. – PP. 1167-1180.

Описаны характеристики калориметрического оборудования и программного обеспечения для кинетического анализа, изложены подходы к проведению кинетических экспериментов с использованием калориметрии теплового потока и особенности анализа и обработки данных для получения

достоверной информации, с использованием, в том числе, модельных экспериментов.

11. Hydrothermal and microwave-assisted synthesis of nanocrystalline ZnO photocatalysts / V.K. Ivanov, A.S. Shaporev, **F.Yu. Sharikov**, A.Ye. Baranchikov // Superlattices and Microstructures. – 2007. – V. 42(1). – PP. 421-424.

С использованием полученных ранее кинетических моделей реакций синтеза нанодисперсного оксида цинка выбраны оптимальные прекурсоры, проведены синтезы катализически активных порошков ZnO с использованием комбинированной гидротермально-микроволновой обработки и охарактеризованы их свойства.

12. Rapid formation of nanocrystalline HfO₂ powders from amorphous hafnium hydroxide under ultrasonically assisted hydrothermal treatment / P.E. Meskin, **F.Yu. Sharikov**, V.K. Ivanov, B.R. Churagulov, Yu.D. Tretyakov // Materials Chemistry and Physics. – 2007. – V. 104. – № 2-3. – PP. 439-443.

*Исследована кинетика и измерены тепловые эффекты образования наноразмерного диоксида гафния в гидротермальных условиях, проведены синтезы в реакторе, в том числе, с использованием *in situ* ультразвукового воздействия, охарактеризованы продукты реакции.*

13. Ultrasound-induced changes in mesostructure of amorphous iron(III) hydroxide xerogels: A small-angle neutron scattering study / V.K. Ivanov, G.P. Kopitsa, **F.Yu. Sharikov**, A.Ye. Baranchikov, A.S. Shaporev, et al. // Physical Review B. – 2010. – V. 81. – PP. 174201.

Исследовано влияние ультразвуковой обработки на мезоструктуру аморфных прекурсоров гидротермального синтеза наноразмерного α-Fe₂O₃ и проявление этих особенностей через кинетику гидротермальной реакции и характеристики дисперсного продукта.

14. **Sharikov, F.Yu.** Exploring the peculiarities of LiFePO₄ hydrothermal synthesis using *in situ* Calvet calorimetry / **F.Yu. Sharikov**, O.A. Drozhzhin, V.D. Sumanov, A.N. Baranov, A.M. Abakumov and E.V. Antipov // Crystal Growth & Design. – 2018. – V. 8. – №2. – PP. 879–882.

Исследованы реакции гидротермального синтеза нанодисперсного LiFePO₄ из прекурсоров с различной предысторией с использованием калориметрии Кальве, определены тепловые эффекты реакций, фазовый состав и морфология продуктов, измерены их электрохимические характеристики как катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов.

Публикации в прочих изданиях:

15. Шариков, Ф.Ю. Научные основы гидротермального синтеза нанодисперсных оксидов / Ф.Ю. Шариков, В.К. Иванов, Ю.В. Шариков // LAMBERT Academic Publishing. – 2013. – 160р.
16. Sharikov, F. Yu. Modeling hydrothermal synthesis of oxide materials in autoclave reactors with considering natural convection / F.Yu. Sharikov, Y.V. Sharikov // World Journal of Engineering Research and Technology (WJERT). – 2019. – V. 5. – I. 5 – PP. 244-256.

Обобщен опыт экспериментального исследования и кинетического моделирования гидротермальных реакций синтеза нанодисперсных оксидов и гидросиликатов с использованием калориметрии Кальве, сформулирован подход к масштабированию таких процессов с учетом конвективного тепло- и массообмена в аппаратах различного размера.

Свидетельства на программы для ЭВМ:

17. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2020667036 РФ. Программа для расчета параметров кинетической модели процесса гидротермального синтеза оксидных материалов по результатам экспериментального исследования скорости тепловыделения в калориметре теплового потока // Шариков Ф.Ю., Мартынова Е.С. – №2020666229: заявл. 09.12.2020: опубл. 21.12.2020 – заявитель ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет». – 1 с.: ил.

18. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2021611824 РФ. Программа для расчета оптимального температурного профиля для процесса, описываемого реакцией обобщенного автокатализа в

реакторе идеального вытеснения // Шариков Ф.Ю., Мартынова Е.С. – №2021610781: заявл. 28.01.2021: опубл. 08.02.2021 – заявитель ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет». – 1 с.: ил.

19. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2021613716 РФ. Программа для расчета параметров кинетической модели процесса циклокарбонилирования эпоксидных смол в системе «газ-жидкость» с учетом массообмена между фазами // Шариков Ф.Ю., Мартынова Е.С., Паляницын П.С. – №2021612816: заявл. 10.03.2021: опубл. 12.03.2021 – заявитель ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет». – 1 с.: ил.

Автором разработаны, протестированы и использованы в работе программы для персональных компьютеров, предназначенные для расчета параметров кинетических моделей процессов гидротермального синтеза оксидных материалов по результатам экспериментальных исследований в калориметре теплового потока (программа 1); для расчета оптимального температурного профиля гидротермального процесса, описываемого реакцией обобщенного автокатализа в реакторе идеального вытеснения (программа 2) и для расчета параметров кинетической модели процесса в системе «газ-жидкость» с учетом массообмена между фазами (программа 3).

Апробация результатов работы проведена на следующих научных конференциях и симпозиумах: 3-rd International Conference on Fluid Dynamics & Aerodynamics (Германия, Берлин, 25-26 октября 2018 года); Global Summit and Expo on Fluid Dynamics & Aerodynamics (Великобритания, Лондон, 15-16 августа 2016 года); XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016, Санкт-Петербург, сентябрь 2016 года); II и III Международные конференции «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке» (Санкт-Петербург, 2014 и 2016); XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013, Санкт-Петербург, сентябрь 2013); конференция «Высокотемпературная химия оксидных наносистем» (Санкт-Петербург, 2013); конференция «Золь-гель синтез и исследование

неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Санкт-Петербург, 2010); XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2007, Сузdalь, июнь 2007); XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Москва, 2007); конференция «Спектроскопия и кристаллохимия минералов 2007» (Екатеринбург) и других.

В диссертации Шарикова Феликса Юрьевича отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: заведующего кафедрой металлургии цветных металлов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», д.т.н., профессора **С.В. Мамяченкова**; генерального директора ООО «Научно-производственное объединение «НЕФТЕХИМ», д.т.н., профессора **В.В. Бурлова**; заместителя директора по науке НИЦ «Курчатовский институт»-ИРЕА, д.т.н., доцента **Д.А. Макаренкова**; Генерального директора ООО «МИКСИНГ», д.т.н., профессора **В.М. Барабаша**; заведующего лабораторией химии координационных соединений кафедры неорганической химии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», д.х.н., профессора **А.Р. Кауля**; главного научного сотрудника лаборатории кинетики и катализа кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, д.х.н., профессора **И.И. Ивановой**; ведущего научного сотрудника лаборатории физико-химического конструирования и синтеза функциональных материалов ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, к.т.н. **В.Л. Уголкова**; заведующего кафедрой «Физика» Естественно-научного института Тульского государственного университета, д.т.н., доцента

Р.Н. Ростовцева; профессора кафедры химической термодинамики и кинетики Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, д.х.н., профессора **И.А. Зверевой;** профессора ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», д.т.н., профессора **В.Н. Долгунина.**

Все поступившие отзывы положительные. В них рассмотрена актуальность темы диссертации, отмечена научная новизна, дана оценка содержанию и структуре работы, выбору объектов исследования, значимости и уровню полученных результатов. Но имеется ряд замечаний и вопросов:

1. Положения, выносимые на защиту (страница 11 автореферата), по сути, представлены в разделе «Научная новизна» (страница 8). Автору следовало бы поменять местами заголовки этих разделов или объединить их в один (д.т.н. **С.В. Мамяченков**);
2. Глава 3 диссертации (методики приготовления прекурсоров и проведения кинетических экспериментов, страница 18) представлена в автореферате предельно кратко, информация по методам исследования приведена на стр. 10. В автореферате нет информации по использованному в работе оборудованию. В случае необходимости приходится обращаться к соответствующим публикациям или тексту диссертации (д.т.н. **С.В. Мамяченков**);
3. Положения, выносимые на защиту (стр. 11 автореферата), сформулированы не вполне удачно по форме и объему. Из них не следует, какие именно результаты автор имеет в виду. Для этого необходимо ознакомиться с содержанием соответствующих глав (д.т.н. **В.В. Бурлов**);
4. Краткость формулировок защищаемых положений в значительной мере компенсируется тем обстоятельством, что выводы по работе (раздел **Заключение**, стр. 34-38) представлены подробно и развернуто, по сути раскрывают содержание этих положений (д.т.н. **В.В. Бурлов**);
5. Некоторые очень интересные результаты работы, например, влияние ультразвука на формирование мезоструктуры прекурсора для

гидротермального синтеза Fe_2O_3 , упомянутые в Заключении и представленные в диссертации и публикациях (пункт 5 Заключения, стр. 36, статья 15 в списке публикаций), не представлены в автореферате (д.т.н. **В.В. Бурлов**);

6. Рисунок 3 (вклейка 1) перегружен, результаты кинетического анализа лучше представить на отдельном рисунке (д.т.н. **В.В. Бурлов**);

7. Информация по исследуемым материалам иногда повторяется в различных разделах автореферата. Например, данные по объектам исследования (раздел «методология и методы исследований» и раздел «содержание главы 2») (д.т.н. **А.Д. Макаренков**);

8. Положения, выносимые на защиту, не всегда конкретизированы. Например, какие именно это результаты – положения 3, 4, 5 в соответствующем разделе (д.т.н. **А.Д. Макаренков**);

9. Некоторые экспериментальные методики в автореферате просто обозначены и не раскрыты (д.т.н. **А.Д. Макаренков**);

10. Результаты, изложенные в подразделе 4.5 диссертации, почти не упомянуты в автореферате (д.т.н. **А.Д. Макаренков**);

11. Не совсем ясно, какую методологию исследований автор применяет при изучении процесса формирования неорганических нанопластин и наносвитков $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила в гидротермальных условиях. Не приведена расшифровка структуры нанопластин и наносвитков (д.т.н. **А.Д. Макаренков**);

12. Содержание Главы 3 диссертации (методики приготовления прекурсоров и проведения кинетических экспериментов, страница 18) в автореферате представлено недостаточно полно. При необходимости приходится обращаться к тексту диссертации или соответствующим публикациям (д.т.н. **В.М. Барабаш**);

13. Некоторые важные результаты, например, уравнения естественной конвекции, с использованием которых проведено моделирование процессов в

реакторах-автоклавах, в автореферате не приведены, даны только общие принципы и допущения (стр. 31-32) (д.т.н. **В.М. Барабаш**);

14. Методика проведения автоклавных калориметрических экспериментов в автореферате представлена очень кратко, скорее обозначена. В этом разделе нет информации по использованному в работе оборудованию, хотя это представляет значительный интерес для специалистов и способствовало бы правильному пониманию работы (д.х.н. **А.Р. Кауль**);

15. В автореферате не указано, происходила ли оценка тепловых эффектов от фазовых превращений веществ (например, испарения воды при высоких температурах) при решении обратных кинетических задач путем измерения тепловых потоков реакции в калориметрах Кальве (д.х.н. **И.И. Иванова**);

16. В автореферате представлены уравнения химических реакций образования простых оксидов (ZnO , TiO_2), но для более сложных соединений, например, хризотила $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и $LiFePO_4$ эта информация, к сожалению, не дана (д.х.н. **И.И. Иванова**);

17. С чем связана разница в подходах в решении обратной кинетической задачи при получении хризотила $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в водном и щелочном растворах: почему в случае образца с предысторией В была использована формально-кинетическая модель, включающая стадию обобщенного автокатализа, а в случае образца с предысторией А – формальная модель N-го порядка (д.х.н. **И.И. Иванова**);

18. В п.5 основных результатов работы указано влияние применения таких физических методов воздействия, как ультразвуковая обработка прекурсоров, на их свойства, однако в основной части автореферата эти данные не представлены (д.х.н. **И.И. Иванова**);

19. Основные экспериментальные результаты по исследованию кинетики гидротермальных реакций синтеза различных объектов подробно представлены в главе 4 автореферата (стр. 18-30) и в виде рисунков на

вклейках. Но некоторые весьма интересные результаты, полученные в диссертации и упомянутые в Заключении (пункт 5 на стр. 36), в реферате не приведены (к.т.н. **В.Л. Уголков**);

20. В главе 6 автореферата (стр. 33) кратко упомянуты результаты испытаний нано структурированных добавок в цементный клинкер (видимо, только для наиболее эффективной добавки) и не приведена таблица с результатами испытаний по всем образцам (к.т.н. **В.Л. Уголков**);

21. Положения, выносимые на защиту, сформулированы в автореферате предельно кратко. Следует расширить и конкретизировать эти положения (стр. 11), например, с использованием раздела «Научная новизна» (д.т.н. **Р.Н. Ростовцев**);

22. В Главе 5 автореферата (стр. 31-32), к сожалению, не приведены уравнения естественной конвекции, которые были использованы для моделирования конвективных потоков и полей температур в аппаратах различного размера (рисунки 23, 24, 26) (д.т.н. **Р.Н. Ростовцев**);

23. Методики подготовки и проведения калориметрических экспериментов в реферате представлены очень кратко. Методы исследования перечислены во введении, в разделе «Методология и методы исследований» (стр. 10), не приведены названия приборов. Для получения более подробной информации необходимо обращаться к тексту диссертации или к публикациям по теме работы (д.х.н. **И.А. Зверева**);

24. Следует расширить и конкретизировать положения, выносимые на защиту (стр. 11) и объединить этот раздел с разделом «Научная новизна» (стр. 8-9) (д.х.н. **И.А. Зверева**);

25. Не понятно, почему результаты кинетического анализа, представленные на рисунке 5, не соотнесены с каким-либо конкретным гидротермальным синтезом (д.т.н. **В.Н. Долгунин**);

26. В реферате отсутствует рисунок под номером 25, на который сделана ссылка на с. 32 автореферата (д.т.н. **В.Н. Долгунин**);

27. В рамках автореферата не приведено четкой аргументации критического объема реактора, кинетические исследования на котором не могут быть использованы для прогнозирования гидротермального синтеза без учета конвекционных эффектов (д.т.н. В.Н. Долгунин);

28. Автору следовало бы защитить научно-техническую новизну результатов работы запатентованными техническими решениями на изобретения, поскольку, судя по автореферату, такая возможность проглядывается (д.т.н. В.Н. Долгунин).

Выбор официальных оппонентов обосновывается научными специальностями оппонентов, их компетентностью по теме диссертационной работы и тематикой работ и публикаций по неорганическому материаловедению и композитным материалам, химии твердого тела, химии и технологии силикатов за последние 5 лет. Ведущая организация – ИОНХ РАН – признанная научная школа Российской Федерации в проведении фундаментальных исследований функциональных дисперсных материалов и наноматериалов, разработке методов и технологий их получения, в том числе, с использованием гидротермального синтеза, калориметрии и термического анализа. Отзыв на диссертацию Шарикова Ф.Ю. был рассмотрен и утвержден на заседании профильной лаборатории калориметрии и термического анализа ИОНХ РАН.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана методология кинетического исследования гидротермальных реакций получения дисперсных оксидных материалов, сложных фосфатов и гидросиликатов, а также разработан алгоритм математического моделирования этих реакций с использованием формально-кинетических моделей для поиска оптимальных условий синтеза с применением *in situ* калориметрии Кальве как базового метода и *ex situ* анализов продуктов реакции;

установлены фундаментальные закономерности кинетики тепловыделения, изменения микроструктуры дисперсного оксида цинка, нанодисперсных оксидов TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 при гидротермальной обработке прекурсоров с различной химической предысторией. Гидротермальные реакции получения оксида цинка идут с поглощением тепла, а реакции получения оксидов подгруппы титана – с выделением тепла, что в первую очередь определяется фазовым составом исходного прекурсора. В случае кристаллического прекурсора тепловой эффект гидротермальной реакции эндотермический, а в случае аморфного – экзотермический; также получены результаты кинетического исследования и моделирования реакций гидротермального синтеза этих оксидов с использованием формально-кинетической модели обобщенного автокатализа;

показан автокаталитический характер разложения прекурсоров в гидротермальных условиях при синтезе дисперсного оксида цинка, нанодисперсных оксидов TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Fe_2O_3 , сложного фосфата $LiFePO_4$, а также автокаталитический характер ключевой стадии гидратации MgO в воде и растворе гидроксида натрия при синтезе хризотила $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$;

предложено использовать универсальную модель обобщенного автокатализа, записанную как через степени превращения, так и через закон действия масс – для кинетического описания процессов тепловыделения, теплопоглощения и конверсии при моделировании соответствующих гидротермальных реакций; решение проблемы масштабирования процессов гидротермального синтеза оксидных материалов, основанное на использовании кинетической модели гидротермальной реакции для моделирования полей температур и конверсий в реакторе-автоклаве с учетом температурного режима на стенке аппарата, кинетики и тепловых эффектов химических реакций, конвективного тепло- и массообмена;

доказана перспективность использования предложенного в работе подхода для исследования, моделирования и масштабирования гидротермальных реакций получения дисперсных функциональных

материалов с учетом конвективных потоков в аппаратах, для поиска технологических решений и оптимизации технологических режимов;

введены принципы масштабирования гидротермальных реакций получения дисперсных неорганических материалов, основанные на экспериментальном исследовании, разработке кинетической модели реакции и последующем описании процесса в реакторе-автоклаве с учетом тепло- и массообмена за счет естественной конвекции для аппаратов без перемешивания или с использованием моделей идеального перемешивания для аппаратов с перемешивающими устройствами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны положения, подтверждающие эффективность использования *in situ* калориметрии теплового потока для исследования кинетики и механизма гидротермальных реакций получения дисперсных функциональных материалов, выбора оптимальных условий синтеза материалов с заданными характеристиками и масштабирования гидротермальной технологии с использованием кинетических моделей реакций и математических моделей аппаратов, учитывающих также тепло- и массообменные процессы;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современного калориметрического оборудования и базовых методов исследования неорганических дисперсных материалов (РФА, РГА, РЭМ, ПЭМ, электрохимические измерения), а также программные пакеты для кинетического анализа данных и моделирования химических процессов;

изложены алгоритмы исследования гидротермальных реакций с использованием калориметрии Кальве и анализов продуктов реакции, а также алгоритм последующего масштабирования этих реакций применительно к автоклавам различного размера без механического перемешивания с учетом конвективного тепло- и массопереноса;

раскрыты фундаментальные особенности кинетики и механизма гидротермальных реакций получения дисперсных оксидов цинка, титана, циркония, гафния из свежеосажденных гидратированных гелей и при высокотемпературном гидролизе нитратных растворов солей в случае получения оксида циркония моноклинной модификации, а также подходы к изучению реакций формирования сложных фаз - гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и сложных фосфатов $LiFePO_4$ с различной морфологией частиц - в гидротермальных условиях с использованием *in situ* калориметрии Кальве и *ex situ* анализов продуктов реакции;

изучены процессы получения нанодисперсного оксида цинка и нанокристаллических оксидов TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Fe_2O_3 , гидросиликатов магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и сложных фосфатов $LiFePO_4$ с различной морфологией частиц с использованием гидротермального синтеза, получены кинетические модели соответствующих гидротермальных реакций, а твердофазные продукты реакции охарактеризованы с использованием физико-химических методов анализа. Выявлены общие закономерности и различия в проведении гидротермального синтеза дисперсных продуктов с различной химической предысторией и при формировании частиц с различной морфологией;

проведена модернизация существующих математических моделей и алгоритмов, обеспечивающих получение новых результатов по теме диссертации, разработана конструкция коррозионно-стойких ячеек для проведения гидротермальных экспериментов в агрессивных средах, получены свидетельства на соответствующие программы для ЭВМ.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны и внедрены универсальные методики исследования и моделирования гидротермальных реакций и промышленных органических реакций с использованием калориметрии теплового потока и результатов

анализа продуктов реакции, результаты представлены в статьях и монографиях по теме диссертации;

определенены пределы и перспективы использования развитого в работе подхода к исследованию и масштабированию гидротермальных реакций получения дисперсных неорганических материалов для создания научных основ соответствующей технологии;

создана система практических рекомендаций по организации исследования гидротермальных реакций получения дисперсных функциональных материалов с использованием *in situ* калориметрии теплового потока, анализа продуктов реакции и кинетического моделирования этих реакций на основе экспериментальных данных;

представлены предложения по дальнейшему совершенствованию алгоритма разработки научных основ и принципов создания опытного производства дисперсных функциональных материалов с использованием гидротермальной технологии;

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены на сертифицированном оборудовании, калибровки проведены с использованием утвержденных IUPAC стандартов и запатентованного калибровочного устройства Setaram E.J.3 в соответствии с регламентом и обоснованы, показана воспроизводимость результатов исследования в различных условиях;

теория построена на проверяемых экспериментальных данных и фактах, в том числе для предельных случаев, согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации;

идея базируется на новых подходах и технологиях исследования кинетики сложных многостадийных процессов, протекающих в многофазных системах, позволяющих разработать научные основы технологии при комплексном использовании различных экспериментальных методов и инструментов моделирования;

использовано сравнение оригинальных результатов, полученным автором, и данных, полученных ранее по рассматриваемой тематике и опубликованных в литературе;

установлено качественное совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике, когда такое сравнение можно считать обоснованным;

использованы современные методы исследования кинетики и механизма химических реакций, анализа нанодисперсных неорганических материалов, моделирования химических реакций, обработки цифровых массивов данных.

Личный вклад соискателя состоит в постановке общей цели и задач работы в целом и по отдельным объектам, выработке и тестировании экспериментальных методик кинетического исследования гидротермальных реакций с использованием калориметрии Кальве, планировании, подготовке и проведении всех кинетических и реакторных экспериментов, включая синтезы нанодисперсных добавок для улучшения потребительских свойств цементов, подготовке твердофазных образцов для анализа методами РФА, СЭМ, ПЭМ, проведении части анализов РФА, ИК-спектроскопии, ДСК, ТГ/ДСК, обработке и обобщении всех результатов анализов, проведении кинетического моделирования на основе собственных экспериментальных данных и моделирования гидротермальных процессов в автоклавах различного размера на основе предложенных моделей, анализе и обобщении полученных результатов, подготовке совместно с соавторами публикаций по результатам выполненной работы, определяющем участии в комплектовании калориметрической лаборатории, приеме и освоении оборудования, участии в проектировании экспериментальной установки с лабораторным гидротермальным реактором. Вклад автора в постановку задач и интерпретацию результатов исследований, выполненных в соавторстве, является определяющим.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было.

Соискатель Шариков Ф.Ю. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы, согласился с большинством замечаний по работе и привел собственную аргументацию в защиту высказанных им положений.

На заседании 26 апреля 2022 года диссертационный совет принял решение присудить **Шарикову Феликсу Юрьевичу** ученую степень доктора технических наук за новые научно обоснованные технические и технологические решения по гидротермальному синтезу высокодисперсных неорганических веществ и материалов для высокотехнологических секторов экономики, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 14 докторов наук (7 по научной специальности рассматриваемой диссертации), участвовавших в заседании, из 17 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 14, против – нет, недействительных бюллетеней – нет (1 - не участвовал в голосовании).

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета



Бажин Владимир Юрьевич



Салтыкова Светлана Николаевна

26.04.2022 г.