

## ОТЗЫВ

официального оппонента

д.х.н., доцента Сайковой Светланы Васильевны на диссертационную работу Аверкиной Анастасии Сергеевны «Физико-химические основы технологии синтеза осадкопреобразующего реагента на основе  $\text{AgI-SiO}_2$ », представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 - технология неорганических веществ (технические науки)

Работа А. С. Аверкиной посвящена созданию физико-химических основ технологии получения гибридных наноструктурированных порошковых материалов на основе иодида серебра и различных типов мезопористых силикатов (МСМ-41, МСМ-48, SBA-15, пирогенного). Полученные материалы рассматриваются как перспективные реагенты для воздействия на фазовую неустойчивость облаков с целью управления погодными явлениями. Автор ставит перед собой задачу изучения влияния способа синтеза на структуру и эксплуатационные характеристики полученных порошковых материалов (степень сыпучести, распыляемость, слеживаемость, влагопоглощение и др.), а также на их активность при разрушении тумана. В работе представлены технологические схемы производства порошков  $\text{AgI-SiO}_2$  и протокол их лабораторных испытаний в облачной камере, проведенный ЦАО Росгидромета РФ, с положительным заключением.

С помощью активных воздействий на климатическую среду в основном решают 2 задачи. Во-первых, рассеяние туманов вблизи аэропортов и автомобильных дорог, а также предотвращение града и сильных осадков, вредящих уборке урожая, приводящих к наводнениям или снегопадам, создающих проблемы транспорту и ЖКХ. Во-вторых, наоборот, вызывание искусственных дождей для тушения пожаров, орошения полей в засушливое время года, покрытия их снегом в малоснежную зиму.

Научной основой технологией искусственного увеличения атмосферных осадков является гипотеза о воздействии на фазовую неустойчивость облака в переохлажденной его части внешним возмущением с образованием искусственных зон кристаллизации. Для создания таких зон надо либо резко охладить облако, применив хладагенты (твердая углекислота, жидкий азот), либо внести в него специальные реагенты, формирующие кристаллы. Эффект действия аэрозоля иодида серебра на кристаллизацию воды открыл в 1946 г. известный химик и метеоролог Бернард Воннегут. Он объясняется сходством кристаллических структур  $\text{AgI}$  и природного льда  $\text{I}_h$ . В России используют т.н. самолетный метод воздействия на облака, когда пиропатроны, содержащие иодид серебра, отстреливаются с самолета в вершины облаков и сгорают в толще облака, обеспечивая его «засев» центрами кристаллизации. Иодид серебра отличается универсальностью и высокой эффективностью при воздействии на облака любого типа, но является сравнительно дорогим реагентом, поэтому создание технологии получения осадкопреобразующих реагентов, имеющих

близкую к AgI эффективность, но более дешевых и термически устойчивых является актуальной задачей.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые было показано, что на полиморфную модификацию иодида серебра, а также его термическую устойчивость влияют условия получения гибридного материала, а также природа силикатной матрицы.

Практическая значимость работы состоит в том, что найденные автором закономерности были положены в основу разработанных им технологических схем синтеза более эффективных реагентов, отличающихся повышенной термической стабильностью, а также низким содержанием AgI, что позволяет снизить расход дорогостоящего иодида серебра на единицу обрабатываемого объема атмосферы.

Достоверность выдвигаемых на защиту научных положений и результатов обусловлена использованием современных физических методов и обширным набором экспериментальных данных, полученных в ходе выполнения работы. В этой связи основные выводы работы не вызывают сомнения.

Диссертационная работа А. С. Аверкиной изложена на 197 страницах машинописного текста и обширный список литературы из 222 наименований. Диссертация содержит большое количество иллюстративного материала: 106 рисунков и 42 таблицы. Структура работы традиционна: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, описание полученных результатов и их обсуждение, заключение, список цитируемой литературы. По каждой главе сделаны соответствующие выводы.

Во введении сформулированы актуальность, цель работы и её методология, обсуждаются степень разработанности темы исследования в научной литературе, формулируются задачи диссертационной работы, изложены положения, выносимые на защиту, научная новизна работы и ее практическая значимость, обоснована достоверность полученных результатов, отражен личный вклад автора, представлены результаты апробации и публикации по теме диссертации.

В литературном обзоре (первая глава работы) проведен анализ научной литературы по теме диссертации, обоснована актуальность цели работы и сформулированы основные задачи исследования.

Во второй главе представлены методы и методики получения и изучения гибридных реагентов на основе AgI и мезопористых силикатов. Перечислены использованные в работе физические методы исследований (XRD, SEM, EDAX, TGA, BET, DLS и др.).

В 3-5 главах описываются результаты экспериментальных исследований, а также проводится их обсуждение. Автор провел обширное систематическое изучение влияния различных параметров на фазовый состав, структурные характеристики (удельную площадь поверхности, размер и объем пор) и морфологические особенности полученных материалов. В ходе работы сравниваются два метода синтеза: «гидротермальная темплатная соконденсация», когда гибридный материал получается

из прекурсоров в одну стадию («one pot»), и «пастоформирование», в ходе которого к уже готовой силикатной матрице добавляют растворы  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KI}$ . Показано, что пастоформирование позволяет избежать заметных потерь серебра в ходе синтеза. Обсуждается влияние структурных характеристик силикатной матрицы  $\text{SiO}_2$  на выход кристаллитов  $\text{AgI}$ . Большое внимание в работе уделяется определению технических показателей полученных наноструктурированных порошков, в значительной степени влияющих на их эффективность как потенциальных реагентов для активных воздействий на климатическую среду (время истечения, угол естественного откоса, распыляемость, слеживаемость, влагопоглощение), и их зависимости от метода получения и природы матрицы. Исследована термостабильность всех полученных материалов в широком интервале составов и показано, что по этому важному показателю они превосходят традиционный реагент, содержащий иодид серебра.

В 6 главе представлены технологические схемы получения предлагаемых гибридных порошков  $\text{AgI-SiO}_2$  и приводится технико-экономическая оценка эффективности результатов их внедрения.

Особое внимание привлекает представленный в Приложении отчет о лабораторных испытаниях в облачной камере полученных материалов, проведенных ведущей организацией соответствующего профиля – ФГБУ «Центральная аэрологическая обсерватория» Росгидромета РФ, в соответствии с которым два из трех представленных образцов обеспечивают более высокий выход активных частиц по сравнению со штатным пиротехническим составом и признаны перспективными.

В целом можно резюмировать, что диссертант справился с задачами, поставленными им при выполнении диссертационной работы, и получил результаты, имеющие научную и практическую значимость. В целом выводы автора неплохо аргументированы, однако имеются досадные исключения, которые я отмечу ниже.

Результаты работы прошли апробацию на международных и всероссийских научных мероприятиях, опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, которые входят в перечень публикаций, индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus, а также в список изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук.

Полученные результаты могут найти применение при создании технологии получения новых эффективных реагентов для активного воздействия на климатическую среду, а также в научно-исследовательских институтах и высших учебных заведениях при решении задач, связанных с принудительной кристаллизацией, катализом и получением наноструктурированных материалов.

Автореферат диссертации в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

По содержанию и оформлению диссертации есть вопросы, замечания и пожелания.

1. Из раздела «Научная новизна работы» (положения 1 и 2) следует, что автор был озабочен получением именно  $\beta$ -модификации иодида серебра. Однако никаких

данных по количественному соотношению различных модификаций AgI при разных условиях синтеза материалов в работе не приведено. Хотелось бы знать, на основании чего автор делает соответствующие выводы в разделе «Заключение».

2. Структура литературного обзора представляется неоптимальной, отдельные разделы (например, 1.3.3, 1.4.1) выглядят необязательными, с другой стороны, некоторых данных по тематике исследования не хватает. В частности, остается неясным, имеются ли в литературе описание систем AgI – инертная матрица. Текст стилистически неоднороден, грешит значительным количеством неудачных выражений, что иногда затрудняет понимание мысли автора. Несмотря на значительное количество отреферированных первоисточников их описание зачастую довольно поверхностно и неполно, поэтому вызывает вопросы у читателя.
3. Отсутствует статистическая обработка полученных результатов, не определены доверительные интервалы численных значений, количество значащих цифр выглядит случайным в большинстве таблиц, что затрудняет сравнение результатов и оценку влияния факторов. В частности, почему размер пор в исходных образцах силикатных материалов (табл.3.2) меньше, чем в полученных на их основе гибридных порошках (табл.3.5)? И почему тогда автор делает вывод о «частичной конденсации AgI в «сотовых» каналах» SBA-15?
4. Морфология полученных материалов исследована методом СЭМ в микронном масштабе, в то же время автор на основе данных РФА делает вывод о нанометровых размерах частиц полученных материалов (от 17 до 50 нм – табл.3.4, например). Почему для характеристики не использован метод ПЭМ?
5. На с.78 диссертации указано: «Уменьшение значения  $S_{\text{ВЕТ}}$  обусловлено укрупнением агломератов пирогенного коллоидного диоксида кремния: увеличение сил взаимодействия между частичками под воздействием геометрии кристаллов иодида серебра.» Поясните, пожалуйста.
6. Почему при моделировании покрытия матрицы кристаллами AgI (раздел 3.4) автор не учитывает значительную пористость кремнеоксидной матрицы? На чем основан выбор модели?
7. В разделе 6.3 «Технико-экономическая оценка эффективности результатов внедрения технологических схем получения гибридных порошковых материалов AgI-SiO<sub>2</sub>» отсутствуют формулы для расчетов. А данные в таблице 6.1 вызывают недоумение: почему себестоимость сырья - нитрата серебра в традиционной технологической схеме почти в 1,7 раз выше, а иодида калия в 22 раза выше, чем в предлагаемых схемах? Как оценивались капитальные вложения? Почему трудозатраты во всех схемах одинаковы, хотя необходимо довольно трудо- и энергозатратное получение кремнеоксидной матрицы? Как рассчитывался и на чем основан экономический эффект? На с.168 диссертации говорится: «Преимущество предлагаемых способов синтеза заключается в том, что использование инертной матрицы повышает суммарный выход частиц из

единицы сырьевых компонентов.» Что автор имел в виду? На чем основан этот вывод?

8. Поясните рис.6.7. Почему содержание иодида серебра после термического воздействия не определялось экспериментально, а рассчитывалось. Какие исходные данные были положены в основу расчетов? Как объяснить полученные результаты?
9. В протоколе испытаний отмечается, что «все препараты оказались крупнозернистыми... были видны частицы размером от 1 до 3 мм». Какие образцы ГПМ (метод синтеза, тип матрицы) были переданы на испытания? Почему их гранулометрический состав не совпадает с приведенным в диссертации?
10. К сожалению, рукопись в целом небрежно оформлена, требует дополнительного вычитывания с целью избавления её от многочисленных опечаток, стилистических и пунктуационных ошибок, неудачных выражений.

Высказанные замечания в большинстве случаев носят характер рекомендаций и уточнений. Перед нами объемное исследование с обширным и разноплановым экспериментом. В целом, считаю представленную диссертацию завершённой научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технологические разработки, имеющие существенное значение для развития РФ. Диссертационная работа «Физико-химические основы технологии синтеза осадкопреобразующего реагента на основе  $AgI-SiO_2$ » соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о присуждении ученых степеней» (п.9) и «Порядке присуждения ученых степеней в ПНИПУ», утвержденном ректором ПНИПУ от 09 декабря 2021 г., а её автор А.С. Аверкина заслуживает присуждения искомой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 - технология неорганических веществ (технические науки).

Профессор кафедры физической и неорганической химии ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»  
доктор химических наук (05.17.01), доцент  
Сайкова Светлана Васильевна

«Отзыв С.В. Сайковой заверяю»  
Ученый секретарь СФУ,  
И. Ю. Макачук

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Сибирский федеральный университет»  
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79  
E-mail: office@sfu-kras.ru  
+7 (391) 244-86-25  
11.11.2022



A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'С.В. Сайкова', written above a horizontal line.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'И. Ю. Макачук', written above a horizontal line.