

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Мишакова Ильи Владимировича
«Синтез углеродных нановолокон и композитов на их основе на самоорганизующихся никельсодержащих катализаторах из (хлор)углеводородов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Актуальность

Вопросы переработки углеводородов рассматриваются активно в последние десятилетия. Исследования в данной области связаны с возможностью каталитического пиролиза углеводородов на наноразмерных катализаторах. Вместе с вопросами переработки углеводородов ряда C_1 - C_4 , которые входят в состав попутного нефтяного газа, шахтного метана, возникает острая необходимость переработки хлорзамещенных углеводородов. Для реализации подобного процесса требуется разработка новых самоорганизующихся катализаторов, отличающихся высокой селективностью, степенью конверсии и выходами продуктов. Более того, получение из таких хлорзамещенных углеводородов новых углеродных наноматериалов, как углеродные нановолокна, представляет значительный интерес для отрасли нефтепереработки и нефтехимии в РФ. Таким образом, разработка новых высокоэффективных катализаторов и физико-химических основ технологии переработки углеродсодержащих техногенных отходов с получением широкого ассортимента углеродных волокнистых материалов с заданным набором свойств является востребованным направлением исследований.

В этой связи работа Мишакова И.В., посвященная синтезу новых углеродных нановолокон (УНВ) и композитов на их основе на самоорганизующихся никельсодержащих катализаторах из (хлор)углеводородов, **несомненно**, является актуальной.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук». Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов и списка из 584 использованных литературных источников. Изложена на 382 страницах машинописного текста, содержит 179 рисунков, 51 таблицу и 3 приложения.

Во введении приведена актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава посвящена анализу опубликованных литературных данных. Литературный обзор оставляет хорошее впечатление по глубине и широте анализа

источников. Приведены основные способы синтеза УНВ и катализаторов для их получения. Отдельное внимание уделено областям практического применения УНВ. Отдельное стоит отметить рассмотрение явления углеродной эрозии. В заключение к главе 1 сформулированы основные задачи работы.

Во второй главе приведены используемые реактивы и оборудование, основные методы анализа и исследования рассматриваемых материалов. Описаны методики синтеза нанесенных катализаторов, массивных сплавов Ni-M; методы изготовления композитов на основе УНВ.

В третьей главе описаны закономерности каталитического разложения углеводородов, включая хлорзамещенные углеводороды, на никелевых катализаторах. Приведены теоретические особенности процесса, термодинамика и движущие силы процесса. Особо тщательно проведена классификация и описание характера углеродных отложений на катализаторе по их структуре и морфологии.

В четвертой главе были представлены результаты углеродной эрозии массивных сплавов при их контакте с хлорзамещенными углеводородами. Рассмотрена кинетика процесса, роль водорода и температуры в протекании углеродной эрозии. Были определен механизм углеродной эрозии Ni-Cr сплава. Представлены оригинальные микроскопические данные (ПЭМ) о росте углерода на поверхности проволок.

Пятая глава посвящена самоорганизующимся катализаторам. Проведено исследование каталитических свойств таких катализаторов, получены данные об их фазовом составе и структуре. Получены данные о производительности катализаторов, полученных методами механоактивации и углеродной эрозии.

Шестая глава включает прикладные аспекты применения углеродных наноматериалов и иерархических композитов на их основе. Проведена отработка укрупненного синтеза УНВ. Исследованы такие уникальные приложения УНВ, как упрочнение цементного камня, улучшение фрикционных характеристик смазок, увеличение механических характеристик материалов на основе полиэтиленовой матрицы. Отдельно стоит отметить исследования иерархических структур на базе УНВ для модифицирования полимеров.

Научная новизна и достоверность полученных результатов

На примере хлорзамещенных углеводородов различной природы установлена взаимосвязь между режимом газофазного гидрохлорирования и механизмом карбидного цикла. Экспериментально обоснован выбор состава катализатора (никель и его сплавы) и условий проведения процесса каталитического разложения. Впервые изучен процесс углеродной эрозии массивных сплавов на основе никеля в реакционной атмосфере,

содержащей хлорзамещённые углеводороды. Разработана оригинальная методика диагностики изменений, происходящих в структуре массивных сплавов на основе никеля в ходе углеродной эрозии, базирующаяся на методах ПЭМ и ферромагнитного резонанса. Синтезирован морфологически и структурно однородный углеродный продукт, состоящий из сегментированных УНВ, которая характеризуется регулярным чередованием графеновых пакетов с разной плотностью упаковки и является отражением влияния хлора, периодически блокирующего поверхность активной металлической частицы, катализирующей рост УНВ. Продемонстрированы перспективы использования полученных образцов УНВ в качестве модифицирующей добавки в составе цементного камня (рост прочности на 30-40 %, ускоренная динамика набора прочности) и смазок (снижение износа, кратное увеличение предельной нагрузки схватывания).

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Эксперименты выполнены на высоком уровне с использованием современных физико-химических методов анализа: рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, атомно-силовая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, низкотемпературная адсорбция азота и другие. Использованные приборы, реактивы и методы исследования адекватны намеченной цели и задачам. Полученные в работе результаты сопоставлены с известными данными, на которые в тексте диссертации имеются ссылки.

Обоснованность положений, выносимых на защиту и выводов по работе

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, обладают научной новизной, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют содержанию диссертации, не противоречат литературным данным, на которые имеются соответствующие ссылки в тексте диссертации, и базируются на экспериментальном материале.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы во многом базируется на оригинальных данных по применению УНВ, поскольку укрупнение процесса требует нахождения отраслей применения наноматериалов, включая высокомаржинальные пути применения. Предложенный подход может быть рекомендован для создания полимерных композиционных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами, в том числе для эксплуатации в экстремальных климатических условиях. Продемонстрирован высокий потенциал для практического использования УНВ в целях повышения

прочностных характеристик цементного камня и улучшения триботехнических свойств смазок.

Значение результатов диссертационной работы для науки и производства

Полученные в диссертационной работе результаты имеют значительное теоретическое и практическое значение для развития научных исследований в области направленного синтеза углеродных нановолокон методом CVD на самоорганизующихся Ni-содержащих системах. Соискателем получены уникальные кинетические закономерности, позволяющие реализовать переработку хлорсодержащих углеводородов в укрупненном масштабе. Разработаны оригинальные способы нанесения УНВ на волокнистые изделия.

Подходы к получению углеродных нановолокон из (хлор)углеводородов могут быть успешно реализованы в лабораториях, занимающихся созданием углеродных наноматериалов, функциональных материалов и конструкционных материалов на их основе. Полагаю, что результаты диссертационной работы могут быть полезны для крупных нефтегазовых компаний, таких как ПАО Газпромнефть, ПАО Лукойл, ПАО Татнефть и др., которые в последнее время пытаются наладить пилотные технологии получения УНВ и родственных углеродных материалов.

Важность работы и полученных результатов для науки в определенной степени подтверждается публикациями в высоко-рейтинговых журналах, таких как Mater. Chem. Phys., J. Korean Chem. Soc., Top. Catal., J. Alloys Compd., Surf. Interfaces, Coatings и другие.

По материалам диссертации опубликовано 36 статей, 31 из которых, входят в базу цитирования Scopus/Web of Science/РИНЦ. Результаты работы представлены на 15 ведущих научных конференциях. Работа является достаточно расширенной и изложена на 382 страницах.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям; работа изложена логично и оформлена аккуратно.

В работе приведен достаточно большой объем экспериментальных и теоретических данных, представлена их полная интерпретация, однако по материалу диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Стр. 242. Имеют место некоторые терминологические неточности. На странице приведен термин «Средняя плотность «графита»», которая составляет 1,63-1,96 г/см³. Понимаю, что здесь слово «графит» указано в кавычках, но эти значения

значительно ниже по сравнению с общепринятой истинной плотностью графита (в районе 2,2 г/см³). Не указана причина такого различия.

2. Стр. 260. Механические характеристики (например, прочность на сжатие) определяются в результате испытания серий образцов с последующей их статистической обработкой, поэтому общепринятая форма представления данных $X \pm \Delta X$. В данном случае доверительный интервал отсутствует на рисунке 6.7.

3. Стр. 272. В таблице 6.10 представлены данные предела текучести при растяжении и модуля упругости при условии, что относительная погрешность всех величин не выше 5%. Значит ли это, что композиты №2-4 показывают одинаковые значения, и структура УНВ никак не влияет на предел текучести и модуль упругости? Также в данном подразделе 6.2.4.1 не указано, отличались ли объемные доли УНВ при добавке в ПЭ80Б (массовые доли были 0,5%, но фактически насыпные плотности УНВ могли быть разными)? Ведь одинаковая массовая доля может соответствовать различной объемной доле, которая и дает большие или меньшие характеристики в композитах полимер/углерод.

4. Почему в диссертации не представлены экспериментальные данные по использованию сегментированных УНВ, образующихся в результате переработки хлорзамещённых углеводородов и отходов? Каковы перспективы их применения на практике?

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают общей положительной оценки диссертации. Поставленная цель была достигнута, а задачи исследования выполнены в полном объеме. В работе представлен большой объем экспериментальных данных, интерпретация которых подтверждает обоснованность выводов и говорит о высоком научном уровне работы, представляемой к защите.

В целом, диссертационная работа Мишакова И.В. «Синтез углеродных нановолокон и композитов на их основе на самоорганизующихся никельсодержащих катализаторах из (хлор)углеводородов» представляет завершённую научно-исследовательскую работу, которая соответствует паспорту специальности 1.4.14 — Кинетика и катализ, а именно п. 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности» и п. 5 «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах».

По своей новизне и актуальности полученных результатов, уровню обсуждения и практической значимости, представленная диссертационная работа полностью соответствует требованиям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Мишаков Илья Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией химической технологии функциональных материалов Новосибирского государственного технического университета, доктор химических наук (2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ)

Баннов Александр Георгиевич _____

19.03.2025

Контактные данные: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет», 630073, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса 20, 5 корп., 222а, тлф:

ПОДПИСЬ
Начальник
ФГБ