

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук Жеребцова Д.А.
о диссертационной работе Мишакова Ильи Владимировича
**«Синтез углеродных нановолокон и композитов на их основе на
самоорганизующихся никельсодержащих катализаторах из
(хлор)углеводородов»**, представленной на соискание ученой степени доктора
химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Актуальность работы

Диссертационная работа Мишакова И.В. посвящена нескольким актуальным проблемам, среди которых:

- 1) Разработка научных основ технологии каталитического пиролиза углеводородов, составляющих основу природного и попутного газа, с получением УНВ и водорода;
- 2) Разработка эффективного катализатора для процесса утилизации хлорзамещённых углеводородов и хлорорганических отходов;
- 3) Создание композиционных материалов на основе бетона, полимеров и смазок, модифицированных введением УНВ;
- 4) Разработка и получение поверхностно-модифицированных УНВ-содержащих композитов на основе макроволокон, используемых для армирования полимерных материалов.

Данная работа представляет комплексное исследование, посвящённое установлению закономерностей переработки углеводородов, (в том числе, хлорзамещённых), разработке самоорганизующихся катализаторов пиролиза, а также изучению структурных особенностей получаемых углеродных материалов. Важной отличительной чертой диссертации является высокая степень ее ориентированности на практику. Таким образом, актуальность темы диссертации Мишакова И.В. не вызывает сомнений.

Структура диссертации

В первой Главе представлен обзор весьма обширной литературы (более 340 источников), имеющей отношение к теме диссертации. Проведен анализ

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
Вх. № 2598
ДАТА 25.04.2025

текущего состояния мировой науки в области каталитического синтеза УНВ, даны конкретные примеры их использования в качестве модифицирующих агентов и катализаторов, а также рассмотрено явление «углеродного распыления» металлических изделий, которое может быть использовано для целевого получения углеродных наноматериалов и композитов. Проведенный литературный обзор позволил автору обоснованно выбрать направления для дальнейших исследований и решения поставленных задач.

Глава 2 содержит сведения о материалах, реактивах, методах синтеза катализаторов и предшественников, а также информацию о комплексе методов исследования физико-химических и каталитических свойств образцов. Для изучения процесса накопления углеродного продукта на катализаторе была использована проточная гравиметрическая установка с весами Мак-Бейна, а также реактор с дискретной загрузкой катализатора и установка с вращающимся реактором. Предложена методология пробоподготовки для исследования макрообъектов и гибридных материалов методом ПЭМ. Представлена необходимая информация о рецептуре и методах физико-механических испытаний композиционных материалов, изготовленных с использованием УНВ и композитов УНВ/МВ.

Основные результаты диссертации описаны в Главах 3-6. В Главе 3 рассмотрены особенности формирования структуры УНВ в зависимости от условий каталитического пиролиза углеводородов и обоснован выбор условий для получения различных структурных типов УНВ в результате разложения смесей углеводородов C_1-C_4 на катализаторе $Ni-Cu-Al_2O_3$. Изучены факторы, определяющие маршрут переработки хлоруглеводородов ($1,2-C_2H_4Cl_2$, $CHCl_3$ и C_6H_5Cl) на катализаторе $Ni-Al_2O_3$ (по пути гидродехлорирования, либо разложения по механизму карбидного цикла с образованием УНВ). В Главе 4, посвященной описанию углеродной эрозии никелевых сплавов в ходе пиролиза 1,2-дихлорэтана, выдвинута концепция самоорганизующегося катализатора (СОК), который формируется в результате дезинтеграции массивных сплавов. На примере реальных отходов

производства проведена успешная апробация СОК и предложена принципиальная технологическая схема переработки отходов хлорорганического синтеза.

В Главе 5 обсуждены физико-химические аспекты приготовления сплавов Ni-M ($M = \text{Cu, Co, Cr, Fe, Mo, Pd}$) и их использования в качестве предшественников СОК (взамен стандартных сплавов). Подробно рассмотрено влияние Pd и Mo на каталитические свойства никеля в разложении 1,2-дихлорэтана с получением УНВ. Представлены и обсуждены данные о морфологии, структуре и текстурных характеристиках углеродного продукта. И наконец, Глава 6 посвящена результатам испытания опытных образцов УНВ в качестве модифицирующей добавки в составе бетона, полиэтилена и смазочных материалов. Также описан способ получения иерархических материалов УНВ/МВ и обсуждены результаты их применения для улучшения физико-механических свойств различных полимеров.

Общий объём диссертации составляет 382 страницы, с учетом библиографии (584 источника). Диссертация содержит большое количество иллюстраций (179 рисунков) и более 50 таблиц. В качестве 3-х приложений представлены Акты использования результатов из ИХХТ СО РАН (г. Красноярск), ИПНГ СО РАН (г. Якутск) и ООО «Щелковский катализаторный завод» (г. Щелково, Московская обл.). Результаты диссертации опубликованы в 36-ти работах, включая 31 статью в журналах, 2 главы в монографиях и 3 патента.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическое значение полученных результатов относится, в первую очередь, к установлению закономерностей разрушения массивных сплавов никеля в ходе каталитической конверсии 1,2-дихлорэтана, на основе чего автором была предложена концепция самоорганизующегося катализатора, который формируется в результате спонтанной дезинтеграции массивных сплавов в реакционных условиях. Также в работе установлены особенности

механизма каталитической трансформации хлоруглеводородов, предложено объяснение причин формирования УНВ с сегментированной структурой. Изучено влияние природы металла М в составе синтезированных сплавов Ni-M на каталитические свойства никеля в пиролизе 1,2-дихлорэтана.

Практическая значимость обусловлена созданием каталитического способа переработки промышленных хлорорганических отходов в углеродный нановолокнистый материал. Предложена технологическая схема процесса утилизации отходов. Разработан метод наномодифицирования поверхности армирующих макроволокон (МВ) с получением композитов УНВ/МВ, использование которых позволяет улучшать физико-механическими свойства полимеров вследствие повышения уровня адгезии в системе «волокно – полимерная матрица». Также продемонстрирован потенциал для практического использования УНВ для повышения прочности бетона и улучшения антифрикционных свойств смазок.

Достоверность результатов исследований

Достоверность результатов, представленных в диссертации, не вызывает сомнений. Это основано на адекватном подборе физико-химических методов и всестороннем анализе литературных данных в области исследований. В работе применен комплексный подход к синтезу и исследованию катализаторов, изготовлению и испытанию композиционных материалов. Исследования проведены на высоком методическом уровне, а также предложены оригинальные методики исследования эволюции структуры и поверхности макрообъектов. Результаты диссертации прошли экспертизу в отечественных и зарубежных научных журналах, а также были многократно представлены и обсуждены на научных конференциях и симпозиумах.

Соответствие специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация Мишакова И.В. соответствует следующим направлениям, обозначенным в Паспорте научной специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ:

2. Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования;

3. Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности;

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.

Замечания и комментарии

Работа Мишакова И.В. полностью соответствует уровню докторской диссертации. Текст диссертации изложен в ясном научном стиле. Работа логично структурирована, хорошо оформлена и иллюстрирована. Прочтение диссертации в целом производит благоприятное впечатление. Автореферат, а также публикации по теме диссертации в полной мере отражают содержание работы. В то же время, при прочтении диссертации возникает ряд вопросов и замечаний:

1. С. 105-106. Неверно связаны удельная поверхность УНМ, получаемого разложением смеси C₂-C₄ при разбавлении ее метаном, и произведение реакции газификации углерода $\Pi = P(\text{CH}_4)/P(\text{H}_2)^2$, измеряемое

на выходе из реактора. Удельная поверхность не является термодинамической величиной и на нее влияет множество кинетических и термодинамических факторов, примесей в твердой и газовой фазе, время нахождения в реакторе и т.д., поэтому найденную линейную зависимость нельзя считать оправданной в других газовых смесях или при другой скорости подачи газа в реактор. Например, найденный эффект может зависеть от разбавления метаном основного источника углерода – C₂-C₄ и соответствующей смены механизма отложения углерода. На то, что исследуемые системы крайне далеки от модельного равновесия «C - CH₄ - H₂», с которым должен был бы коррелировать график 3.2, указывает различие в измеренных значениях $P(\text{CH}_4)/P(\text{H}_2)^2$ на три порядка(!) от 0,07 до 80 атм⁻¹, тогда как равновесное значение для «C - CH₄ - H₂» при 600 °C равно 0,46 атм⁻¹.

2. С. 109. *«...активная частица Ni-Cu сплава постепенно теряет активный компонент вследствие диспергирования с образованием более мелких частиц»*. Не ясен смысл термина «активный компонент» (видимо, никель, но как никель теряется вследствие диспергирования?). Судя по изображению, более мелкая частица остается на УНВ на рис. 3.5В. Но ее состав не обсуждается. Что это? Медь? Размер «неактивной» частицы около 50нм - судя по Рис 3.21, 4.17 – это, напротив, самый хороший размер для роста нановолокон.

3. С. 110. Использован термин «прерывистый характер диффузии». Что его прерывает? Закон Фика перестает действовать? Может быть диффузия постоянна, а дело в прерывистом характере отделения углеродной фазы от металлической? (Подобно прерывистому отделению чешуек окалины с горячей поверхности меди или стали).

4. С. 110. *«Влияние данного процесса на структуру УНВ выражается в образовании большого числа дефектов и пропусков в упаковке, возникающих в результате «травления» отдельных фрагментов углеродной нити вследствие газификации углерода»*. Весы регистрируют всегда только

прибавку массы углерода. В большей или меньшей степени, но равновесие реакции образования углерода всегда сдвинуто в сторону его выделения, регистрируется односторонний поток углерода из газа в твердую фазу и выглядит сомнительным, что однажды выделившиеся в твердую фазу атомы углерода уходят назад в газовую фазу по реакции газификации.

Там же, на С. 110 обсуждается рост УНТ при $P = P(\text{CH}_4)/P(\text{H}_2)^2 < K_p$. В этих условиях реакция образования метана смещена в сторону разрушения УНМ, то есть их образование из метана невозможно. Тем не менее УНМ все-таки образуются. Образование УНМ идет благодаря реакции разложения пропана и бутана, рассмотренной в диссертации лишь однажды в начале в наиболее схематичной форме типа: $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow 3\text{C} + 4\text{H}_2$ (реакция 3.2, $\Delta G = -118$ кДж, $\Delta H = +125$ кДж). Во всем тексте все изменение морфологии упрощено до рассмотрения только реакции образования метана из элементов. Реакций типа $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C} + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ или $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C} + \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$ или $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C} + 2\text{CH}_4$ ($\Delta G = -129$ кДж, $\Delta H = -48$ кДж, то есть более термодинамически выгодная, чем реакция 3.1) не рассматривается, хотя именно они приводят к росту УНМ в данном случае и большинстве остальных случаев. Соответственно можно допустить, что именно реакции разложения C_2 - C_4 определяют морфологию и пористость углеродного продукта. Также можно предполагать, что основным источником метана является не реакция углерода с водородом, а реакции типа $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C} + 2\text{CH}_4$ или $2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 \rightarrow 3\text{C} + 4\text{HCl} + \text{CH}_4$, не нуждающиеся в гипотезе о «травлении» углерода водородом.

5. Газовые атмосферы рассматриваются упрощенно, с точки зрения соотношения $\text{CH}_4:\text{H}_2$. С. 103. При термоллизе пропан-бутана не рассмотрены реакции образования других, в том числе ненасыщенных углеводородов. В Табл. 3.5 конверсия 1,2-ДХЭ 98-99%, а HCl и водород в продуктах не указаны. А нет ли образования винилхлорида, хлорметана, пропана, хлорэтана и т.п.? На дифрактограмме Рис. 4.32 показан Cr_2O_3 наряду с никелем и углеродом в продуктах термоллиза ДХЭ на нихроме при 550°C . Cr_2O_3 – следствие примеси кислорода в аргоне или воды или спиртов в ДХЭ?

Наличие кислорода в атмосфере также следует обсуждать при интерпретации результатов.

6. С. 125, 134. Из 1 кг дихлорэтана (стоимостью порядка 150 руб.) + водорода (тоже порядка 50 руб.) вы получите не более 0,26 кг этилена (стоимостью порядка 20 руб.). Разве это перспективно? Напротив, в промышленности 1,2-дихлорэтан в основном получают хлорированием этилена, его производится 60 миллионов тонн в год в мире (на производство винилхлорида). Вместе с тем есть определенный экологический эффект.

7. При обсуждении углеродной эрозии игнорируется роль водорода, хотя в литобзоре упомянуты «водородная болезнь» стали и медных сплавов, а Рис. 4.4. подчеркивает эту роль: когда нет водорода – нихром не разрушается углеродом. Более того, на Рис. 4.5. показано, что при 600-700 °С активно идет УЭ и растет масса УНМ, но при 750 °С процесс ЭУ резко прекращается. Это можно объяснить термодинамической невыгодностью реакции образования метана из растворенного в металле водорода и растворенного в металле углерода – они при 600-700 °С в теле сплава образуют метан, который разрывает сплав по границам зерен. Вместо этого на С. 168 дано такое объяснение: «Быстрое накопление углерода вблизи границ зёрен вызывает значительное напряжение в поликристаллической структуре сплава Ni-Cr, что способствует появлению сил, «выдавливающих» отдельные фрагменты сплава на поверхность проволоки ... в виде характерных «выпуклостей» и металлических «усов»». Ни влияния водорода, ни прекращения процесса ЭУ при 750 °С предложенная модель не объясняет. С. 177. Частицы никеля в Ni-Al₂O₃ самые мелкие и не спекшиеся, их площадь максимальна. Однако они дают ниже выход УНВ по сравнению с монокристаллическим нихромом. Значит, в УЭ важную роль играет хром. Каков механизм его влияния?

8. С. 200. «...состав сплавов $Ni_{1-x}M_x$ определяли по удельному атомному объёму твёрдых растворов». Неудачный выбор метода для определения состава с низкими содержаниями металла М 0-10%. Например,

$\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}$, $\text{Ni}_{0.98}\text{Co}_{0.02}$ и $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}$ имеют одинаковый параметр ячейки. Погрешность определения параметра ячейки по дифрактограмме соответствует погрешности в определении их состава в несколько массовых процентов даже в сплавах Ni с Fe и Cr.

В тексте диссертации имеются неудачные выражения и **опечатки**:

1. С. 85. Опечатка в названии прибора: вместо «Solver P47 Bio» написано «Solvent P47 Bio».

3. С. 144. «...происходит химическое расслоение сплава Ni-Cr». Новый термин. Вероятно, имелась в виду межкристаллитная коррозия.

4. С. 159. X15H60 - жаропрочный сплав с 25% Fe назван нихромом. Столь же оправданно будет назвать нихромом инконель.

5. С. 166. «...поликристаллическую природу исходного сплава нихрома, который состоит из ряда отдельных доменов» - Вместо «доменов» лучше использовать термин «зерен». Домен - магнитный, а не структурный элемент. В одном зерне может быть несколько магнитных доменов. С. 174. Вместо термина «домены» введен термин «микродомены».

6. С. 166. «...определяется условиями металлургического проката» - Неудачный термин. «Металлургический прокат» – это изделия (лист, трубы, проволока и пр.). А здесь процесс – «условия волочения проволоки».

7. С. 200. «Вторичная структура модельных сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$...» «модельный» - избыточное слово. Почему нихром и инконель не модельные? Композиты Ni-Al₂O₃ - тоже модельные. И смеси ДХЭ - H₂ - тоже модельные. Использование термина "модельный" не добавляет понимания тексту.

8. На дифрактограмме Рис. 5.6. «Углерод» - некорректное обозначение фазы. Алмаз, графит, лонсдейлит, фуллерит, стеклоуглерод - все это углерод.

Сделанные замечания и пожелания носят рекомендательный характер.

Заключение

Диссертационная работа Мишакова Ильи Владимировича по теме «Синтез углеродных нановолокон и композитов на их основе на самоорганизующихся никельсодержащих катализаторах из (хлор)углеводородов», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ, представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком экспериментальном уровне. Полученные в работе результаты отличаются новизной, оригинальностью и высокой ориентированностью на практику. В диссертации предложен концептуально новый подход к приготовлению катализаторов в режиме углеродной эрозии и показана перспектива их использования для переработки отходов на основе хлоруглеводородов с получением углеродных нановолокнистых материалов. Экспериментально обоснован выбор направления для практического применения углеродных нановолокон различной структуры для модифицирования композиционных материалов. Разработан способ получения углерод-углеродных и углерод-минеральных нанокомпозитов на основе армирующих макроволокон для улучшения физико-механических свойств полимерных материалов.

По актуальности задач, новизне полученных результатов, объему и уровню экспериментальных исследований, а также практической значимости и обоснованности выводов представленная диссертационная работа «Синтез углеродных нановолокон и композитов на их основе на самоорганизующихся никельсодержащих катализаторах из (хлор)углеводородов» соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям по пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в редакции с изменениями, утвержденными Постановлением правительства РФ от 26.10.2023 №1786, а её автор Мишаков Илья

Владимирович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Старший научный сотрудник кафедры
«Материаловедение и физико-химия
материалов», Федерального
государственного автономного
образовательного учреждения высшего
образования «Южно-уральский
государственный университет
(национальный исследовательский
университет)»

Жеребцов Дмитрий
Анатольевич

Ученая степень: доктор химических наук

Шифр научной специальности:

1.4.4 – «Физическая химия»

18 апреля 2025 года

Даю согласие на обработку моих персональных данных, связанных с защитой диссертации и оформлением диссертационного дела Мишакова И.В.

Контактные данные:

Тел.: +

Адрес места работы:

454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов»

Телефон: +7 (351) 267-99-00

E-mail: info@susu.ru