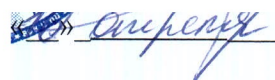


«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора
по научной работе
ФИЦ ПХФ и МХ РАН

д-р хим. наук Е.В. Золотухина

 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального исследовательского центра проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)
на диссертационную работу

Мишакова Ильи Владимировича

на тему: «Синтез углеродных нановолокон и композитов на их основе на
самоорганизующихся никельсодержащих катализаторах из
(хлор)углеводородов», представленную на соискание ученой степени доктора
химических наук по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ»

Диссертационная работа И.В. Мишакова направлена на разработку концептуально новых каталитических систем, позволяющих эффективно осуществлять переработку углеводородного сырья и хлорзамещённых углеводородов с получением УНВ и композитов на основе УНВ с контролируемой морфологией и структурой для широкого спектра приложений.

Актуальность исследования обусловлена тем, что в результате ее выполнения автор находит решение нескольких серьезных проблем. Первая имеет отношение к развитию каталитических способов переработки углеводородов C1-C4, содержащихся в природном и попутном нефтяном газе, с получением ценных химических продуктов и материалов. В качестве альтернативы факельному сжиганию предлагается использовать метод каталитического пиролиза с получением углеродных нановолокон (УНВ) различной структуры и водородсодержащего газа. С этой целью автором выявлены закономерности и факторы, управляющие структурой и текстурными свойствами УНВ, получаемыми в результате переработки C1-C4 смесей на Ni-Si катализаторе.

Вторая проблема относится к разработке катализатора и процесса переработки хлорзамещённых углеводородов. Данные соединения в большом масштабе синтезируются в промышленности как целевые продукты, применяются в производстве ядохимикатов, полимеров, электротехнических жидкостей и растворителей. Накопленные к настоящему времени объёмы

хлорорганических отходов представляют сложную экологическую проблему и нуждаются в экологически безопасной утилизации. В работе И.В. Мишакова предложена оригинальная концепция самоорганизующегося катализатора, которая может стать платформой для успешного решения этой давно назревшей проблемы.

И наконец, третье направление исследований посвящено разработке и созданию композиционных материалов, в составе которых используются получаемые УНВ различных структурных типов, а также иерархические композиты УНВ/МВ, синтезируемые методом модифицирования поверхности углеродных и минеральных макроволокон (МВ). Задача заключалась в установлении модифицирующего действия УНВ разной структуры на физико-механические свойства цементного камня, полимерных матриц, а также триботехнические характеристики смазочных материалов.

Выбранные автором направления исследований обоснованы проведенным анализом литературы, который представлен в первой главе диссертации. В литературном обзоре обобщен мировой опыт в области синтеза углеродных нановолокон и их практического применения в различных областях. Приведены сведения о процессе углеродной эрозии массивных сплавов на основе металлов подгруппы железа, а также об использовании этого явления для получения углеродных наноматериалов. Автором проанализирован весьма обширный объем научной литературы, относящейся к выбранной области исследований (список цитируемых источников насчитывает 584 наименования).

Результаты проведенных И.В. Мишаковым исследований внесли заметный вклад в разработку научных основ катализа и материаловедения. К **научной новизне** работы можно отнести установление взаимосвязи между маршрутом гидродегидрохлорирования хлоруглеводородов и их разложением по механизму карбидного цикла. Автором впервые изучен процесс углеродной эрозии массивных никелевых сплавов в ходе каталитического пиролиза хлоруглеводородов и предложены методики для диагностики изменений состава и поверхности, основанные на методах ПЭМ и ФМР. Сформулирована концепция самоорганизующихся катализаторов, обеспечивающих высокий выход УНВ в разложении 1,2-дихлорэтана ($500 \text{ г/г}_{\text{кат}}$). Изучен ряд модельных сплавов Ni-M в качестве предшественников самоорганизующихся катализаторов и показано, что Mo и Pd являются наиболее эффективными промоторами. Получены УНВ с развитой поверхностью и необычной сегментной структурой, возникающей вследствие периодической блокировки поверхности активных частиц хлором. Нарботаны укрупненные образцы УНВ заданной структуры и показаны перспективы их использования в качестве добавки в составе цементного камня (рост прочности до 40 %) и смазок (кратное снижение износа).

Предложен способ модифицирования макроволокон с получением композитов УНВ/МВ и разработана методика анализа прочности закрепления слоя УНВ. Показано, что введение иерархических материалов УНВ/МВ в состав полимерных композитов приводит к заметному улучшению их физико-механических свойств.

Теоретическое значение результатов диссертации И.В. Мишакова заключается в установлении факторов, определяющих структуру и текстурные свойства УНВ, получаемых при разложении C1-C4 углеводородов; обосновании маршрутов каталитической конверсии хлорзамещенных углеводородов; установлении закономерностей процесса разрушения массивных сплавов под действием углеродной эрозии; выявлении причин роста УНВ сегментированной структуры; а также выдвигании концепции самоорганизующегося катализатора, формирующегося в реакционной атмосфере.

Практическая значимость работы заключается в разработке способа утилизации хлоруглеводородов и отходов хлорорганического синтеза с получением УНВ; разработке способа получения иерархических композитов УНВ/МВ для повышения адгезии в системе «волокно – полимерная матрица»; демонстрации потенциала практического применения УНВ для упрочнения цементного камня и улучшения антифрикционных характеристик смазок. Полученные углеродные нановолокна могут быть востребованы в создании новых конструкционных и функциональных композиционных материалов на основе полимеров, бетонов и смазок. Использование композитов УНВ/МВ может быть рекомендовано для создания полимерных композиционных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами, в том числе для эксплуатации в экстремальных климатических условиях.

Одним из достоинств работы И.В. Мишакова является демонстрация возможности использования предложенного подхода для переработки реальных промышленных отходов, взятых с предприятий хлорной промышленности в г. Волгограде и г. Саянске. На основе проведенных испытаний предложена принципиальная схема комплексной переработки хлоруглеводородов непосредственно на предприятии, где они образуются в качестве отходов. Углеродный наноматериал, накапливающийся на катализаторе в результате переработки отходов, предложено использовать в качестве наполнителя при изготовлении полимерных композитов.

Результаты работы Мишакова И.В. могут быть рекомендованы к использованию в научных и образовательных учреждениях, занимающихся разработкой, исследованием и применением углеродных наноматериалов: ФИЦ ХФ РАН, ФИЦ ПХФ и МХ РАН, ИФХЭ РАН, ИНХС РАН, ИСПМ РАН, ИНЭОС РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новосибирский

государственный университет, Тамбовский государственный технический университет, Кабардино-Балкарский государственный университет и другие.

Достоверность экспериментальных результатов и сделанных выводов не вызывает сомнений, так как в работе использовался широкий круг взаимодополняющих современных методов исследования морфологии и структуры материалов, идентификации продуктов реакции, анализа фазового и химического состава. Более того, автором предложен ряд оригинальных методик пробоподготовки, позволяющих в деталях исследовать эволюцию структуры и поверхности макрообъектов.

Результаты диссертации опубликованы в 36 работах, включая 31 статью в российских и зарубежных журналах и 2 главы в монографиях, доложены на многочисленных российских и международных конференциях. Предложенная каталитическая система, а также варианты использования УНВ для создания композиционных материалов защищены 3-мя патентами РФ.

В целом следует отметить, что представленная работа, безусловно, соответствует уровню докторской диссертации. Диссертационная работа И.В. Мишакова оставляет благоприятное впечатление. Работа изложена ясным грамотным научным языком, логично построена, аккуратно оформлена и содержит большое количество схем и иллюстраций. Публикации автора и автореферат в полной мере отражают содержание диссертации.

Вместе с тем, необходимо отметить ряд вопросов, возникших в ходе ознакомления с диссертационной работой:

1. Каким образом автор планирует на практике применять выявленные закономерности каталитического разложения углеводородов для решения проблем, связанных с переработкой попутного газа?

2. Каковы причины, ведущие к перераспределению компонентов сплава в ходе углеродной эрозии и фрагментации нихрома? Происходит ли разрушение чистого массивного никеля, не содержащего сплавных добавок?

3. Какова доля углеродных нитей в составе углеродного продукта, получающегося в результате переработки хлоруглеводородов? Что можно сказать о состоянии никеля в составе углеродного материала?

4. После пиролиза в составе углеродного нановолокнистого материала остаются компоненты катализатора. Как данный фактор влияет на выбор областей практического использования углеродного продукта?

Эти вопросы носят частный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и обоснованность выводов, а также не влияют на общую высокую и положительную оценку работы.

В заключение следует отметить, что диссертация Мишакова Ильи Владимировича на тему «Синтез углеродных нановолокон и композитов на их основе на самоорганизующихся никельсодержащих катализаторах из (хлор)углеводородов» научно-квалификационной работой, в которой решены проблемы развития каталитических способов переработки углеводородов C1-C4, содержащихся в природном и попутном нефтяном газе, с получением ценных химических продуктов и материалов с одновременной разработкой катализаторов и процессов переработки, созданию композиционных материалов с использованием получаемые углеродных нановолокон различных структурных типов и внесли заметный вклад в разработку научных основ катализа и материаловедения. Работа полностью соответствует критериям, в том числе п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., в текущей редакции, паспорту специальности 1.4.14. «Кинетика и катализ» в пп. 3-6, а её автор заслуживает присвоения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ» (химические науки).

Диссертационная работа и отзыв были обсуждены на заседании секции № 5 Ученого совета Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, протокол № 203 от «27» февраля 2025 г.

Отзыв составили:

доктор химических наук (02.00.06 «Высокомолекулярные соединения») Бадамшина Эльмира Рашатовна, советник научного руководителя ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Бадамшина Э.Р.

и кандидат химических наук (02.00.06 «Высокомолекулярные соединения», 02.00.04 «Физическая химия») Малков Георгий Васильевич, заведующий Отделом полимеров и композиционных материалов, председатель секции № 5 Ученого совета,

Малков Г.В.

«16» апреля 2025 г.

Контактная информация: 142432, Московская обл., г. о. Черноголовка, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д. 1.

<https://icp-ras.ru>