

Отзыв

официального оппонента доктора химических наук Ростовщиковой Т.Н. на диссертационную работу Мишакова Ильи Владимировича на тему «СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ НА САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ ИЗ (ХЛОР)УГЛЕВОДОРОДОВ» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

Актуальность научно-квалификационной работы Мишакова Ильи Владимировича определяется рядом важнейших аспектов. Прежде всего она направлена на решение проблемы защиты окружающей среды от вредных техногенных отходов. В частности, остро стоит вопрос об утилизации и переработке огромных запасов хлорорганических отходов, представляющих угрозу здоровью людей и окружающему миру. Существующие способы утилизации хлорорганических соединений, основанные на их сжигании, далеки от совершенства, они энергозатратны, кроме того при отклонениях от заданного режима могут приводить к появлению более опасных загрязнителей – диоксинов. Еще одним серьезным источником техногенного воздействия на окружающую среду является нефтегазовая и химическая промышленность. Так, сжигание попутного нефтяного газа сопровождается выбросом в атмосферу больших объемов загрязняющих веществ. Предложенные в работе И.В. Мишакова подходы открывают возможность замены небезопасного пути утилизации указанных отходов на их рациональное использование в качестве исходного сырья для получения новых материалов на основе углеродных нанотрубок и нановолокон путем каталитического пиролиза. Такие материалы чрезвычайно востребованы и широко используются для улучшения физико-химических и механических характеристик композиционных материалов различного назначения. Еще один аспект, который затрагивает эта работа, связан с перспективой использования природных углеводородных смесей для получения водорода. Поэтому создание научных основ синтеза углеродных нановолокон (УНВ) путем каталитического пиролиза углеводородного и хлоруглеводородного сырья безусловно является актуальной задачей, имеющей **прикладную и научную значимость**. Автор сформулировал цель работы как разработку концептуально новых каталитических систем, позволяющих эффективно осуществлять переработку углеводородного сырья и хлорзамещённых углеводородов с получением УНВ и композитов на основе

УНВ. Большое внимание в работе уделено анализу факторов, контролирующих морфологию и структуру получаемых углеродных продуктов с целью их дальнейшего использования в композиционных материалах. Значение результатов работы выходит далеко за рамки поставленной задачи, поскольку процессы углеродной эрозии, в данной работе контролируемые и целенаправленные на получение полезного продукта, зачастую являются побочными и осложняют протекание целевых процессов. Поэтому развитая в работе концепция самоорганизующихся каталитических систем представляется весьма интересной с точки зрения понимания фундаментальных проблем гетерогенного катализа.

Новизна работы определяется глубоким и многофакторным анализом тех изменений, которые происходят в реакционной системе, как со стороны реагентов под действием катализатора, так и с самим катализатором под действием реагентов. Это позволило установить взаимосвязь между источником сырья, природой катализатора, режимом проведения процесса и его механизмом, с одной стороны, структурой и свойствами получаемого углеродного материала, с другой. Несомненной заслугой автора являются разработанные им оригинальные методики диагностики материалов на разных стадиях проведения процесса, основанные на методах ПЭМ и ферромагнитного резонанса. Эти подходы и методики безусловно найдут применение при анализе эволюции каталитических систем в гетерогенно-каталитических процессах других типов. Только такое детальное знание всех изменений, происходящих по ходу протекания процесса, а не только по его окончанию, позволяет выявить пути управления процессом и структурой формирующегося продукта.

Вызывает огромное восхищение объем экспериментальных данных, полученных в работе. Прежде всего, это большой набор каталитических систем, основанных на массивных и наноразмерных сплавах никеля и металлов разной природы, проведение процессов в широком диапазоне условий с разными источниками исходного сырья, использование установок двух типов: гравиметрической установки с весами Мак-Бейна и реактора с дискретной загрузкой катализатора для изучения основных закономерностей каталитического пиролиза и установки с вращающимся реактором для синтеза укрупнённых образцов УНВ и композитов на их основе. Совпадение основных результатов, полученных в лабораторных условиях и при их масштабировании, свидетельствует о правильности и успешном

использовании разработанных в работе представлений о роли самоорганизующихся каталитических систем в синтезе углеродных материалов с заданными свойствами. Особенно следует отметить качество и количество СЭМ и ПЭМ изображений материалов, полученных в ходе каталитического пиролиза в разных условиях и на разных стадиях углеродной эрозии металлического катализатора. Это во многом обеспечивается использованием разработанных автором методик пробоподготовки и анализа ранних этапов углеродной эрозии массивных сплавов. Применение широкого набора современных физико-химических методов анализа состояния каталитической системы, а также морфологии, структуры и текстурных свойств полученных образцов гарантирует **достоверность полученных результатов и обоснованность выводов** работы. Автореферат и опубликованные по теме диссертации работы полностью отражают представленный материал. Публикации автора включают 36 печатных изданий, из них 31 статья в журналах, индексируемых в базах Web of Science, Scopus и РИНЦ, 3 патента РФ и 2 главы в монографиях. Основные результаты обсуждены на международных и российских конференциях.

Структура и содержание диссертации.

Представленная работа включает введение и шесть глав, две из которых посвящены анализу литературных данных и описанию экспериментальных методик. В четырех главах изложены и обсуждаются результаты работы. Каждая из этих глав включает краткое введение с анализом основных проблем, на решение которых направлена данная глава, ряд разделов, сопровождающихся заключениями, и конкретные выводы по главам. Кроме этого в работе сформулированы общие выводы, приведены благодарности и составлен список сокращений и обозначений. Диссертационная работа включает список литературы из 584 наименований и 3 приложения, свидетельствующие об успешном использовании полученных автором результатов для получения укрупненных партий новых углеродных материалах и их применению. Общий объем диссертации составляет 382 страницы, включая 179 рисунков, 51 таблицу. Следует отметить высокий уровень оформления работы и особенно качество иллюстративного материала, наглядно демонстрирующего суть проведенных исследований.

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследований, обоснованы научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, а также научные

положения, выносимые на защиту. Глава 1 (Литературный обзор) включает необходимые сведения о способах получения и структуре углеродных нановолокон, сферах их применении, известных каталитических системах и явлении углеродной эрозии как необходимой стадии процесса. На основании аналитического обзора существующих данных сделаны выводы о перспективности использования углеродных нановолокон для улучшения характеристик композиционных материалов, а также о необходимости проведения комплексных исследований по оптимизации процессов их получения и повышению эффективности их применения. Как особо важная научная и прикладная задача отмечена разработка новых иерархических материалов на основе комбинации углеродных нановолокон и макроволокон (УНВ/МВ).

В Главе 2 (Экспериментальная часть) достаточно детально изложены способы приготовления массивных и дисперсных катализаторов на основе никеля, а также физико-химические методы их анализа. Здесь дается подробное описание двух типов установок для проведения каталитических испытаний на модельных системах и укрупненных партиях образцов и тех оригинальных подходов, разработанных автором для анализа макрообъектов и гибридных материалов. Приведена подробная информация о методах изготовления композиционных материалов на основе полимеров, цементного камня и смазок, модифицированных введением УНВ и композитов УНВ/МВ. Представлено краткое описание методик проведения физико-механических и триботехнических испытаний изготовленных композиционных материалов.

Глава 3 посвящена закономерностям каталитического разложения углеводородов и хлорпроизводных на никелевых катализаторах, в ней анализируются важнейшие факторы, контролирующие этот процесс. Среди них, прежде всего, необходимо отметить найденное влияние состава реакционной смеси на структуру УНВ и обнаруженные особенности морфологии углеродных отложений в ходе пиролиза хлорорганического сырья.

В Главе 4 внимание автора сосредоточено на другом аспекте проблемы, а именно на вопросах углеродной эрозии массивных сплавов при контакте с хлорсодержащими углеводородами. Полученные данные позволили сформулировать основные закономерности самоорганизации каталитической системы в условиях процесса. Хочется отдельно отметить данные, представленные на рис. 4.17-4.19, прекрасно иллюстрирующие стадии

процесса углеродной эрозии. Весьма интересным представляется вывод, сделанный на основании тщательного анализа данных ПЭМ и ЭДС, о формировании в результате дезинтеграции NiCr сплава двух типов дисперсных частиц разного состава: ответственных за рост УНВ частиц на основе Ni и неактивных частиц с преобладанием Cr. Вопросы дезинтеграции сплавов представляются чрезвычайно важными, поскольку сплавные катализаторы широко используются в многих процессах синтеза и переработки углеводородов.

В следующей Главе 5 проведен сравнительный анализ закономерностей поведения модельных сплавов разного состава, полученных в условиях восстановительного термолиза, а также выделены общие и специфические черты поведения каталитических систем, приготовленных методами соосаждения, механохимии и путем самоорганизации системы в ходе углеродной эрозии. Показана особая роль процессов «хлорирования-дехлорирования» в ходе каталитического пиролиза хлоруглеводородов, вызывающих периодические флуктуации в диффузионном переносе атомов углерода, что приводит к импульсному характеру роста УНВ на поверхности активных частиц и особенностям его дефектной структуры.

Наконец, заключительная Глава 6 прекрасно отражает широкие возможности применения УНВ в создании композиционных материалов разного назначения. Особый интерес вызывает синтез иерархических углерод-углеродных и углерод-минеральных композитов для модифицирования полимеров. Из представленного материала видно, что автору пришлось освоить, а в ряде случаев и усовершенствовать многочисленные методики анализа физико-химических и механических свойств композитов. Им предложены методики статистического анализа структуры УНВ с использованием ультратонких срезов композита «УНВ/эпоксидная смола» и полуколичественного измерения прочности закрепления УНВ на поверхности путем многократной УЗ-обработки и регистрации ПЭМ изображений.

Несомненной заслугой автора является глубокий анализ природы взаимодействий вводимых углеродных добавок с основными компонентами композита и явлений на границах раздела фаз. Успешность разработанных в работе подходов и концепций наглядно показывают результаты испытаний новых материалов, подтвержденные соответствующими Актами в Приложениях 1-3.

Однако следует отметить некоторые недостатки изложения материала и оформления работы:

1. Прежде всего, замечание касается литературного обзора. Следовало бы уделить больше внимания вопросам дисперсности катализаторов, природе носителя и металлов-промоторов, их роли в катализе. Казалось бы, что учет этих факторов может привести к организации каталитической системы, наиболее близкой к той структуре, которая самоорганизуется в условиях процесса. Можно ли заранее «тонко настроить» каталитическую систему под процесс?
2. Замечание методического характера - стандартная продолжительность процесса составляла 2 ч, наверное, не совсем корректно проводить сравнение без кинетических исследований с учетом наличия периода индукции.
3. По-видимому, получаемый углеродный материал всегда содержит металл, это учитывается при расчете выхода продукта от времени и имеет ли это значение для дальнейших применений УНВ?
4. Что такое степень дезинтеграции и 100% дезинтеграция сплава? Как определяется?
5. Автор делает вывод на стр. 131, что диаметр нитей определяется размером активных частиц никеля. Как коррелирует активность частиц с их размером и каков его диапазон? Видимо, размер частиц и размер нитей меняются по ходу процесса? Можно ли регулировать толщину и длину углеродного волокна?
6. Не всегда понятна терминология и методы исследования характеристик композитов, приведенные в главе 6. Например, «В течение индукционного периода цементное тесто сохраняет свою пластичность и удобоукладываемость», как это определяли? Что такое положительный или отрицательный износ в Таблице 6.7?
7. На стр. 323 автор дает рекомендацию использовать «разработанные в работе иерархические композиты УНВ/МВ для упрочнения трубных марок полиэтилена с целью повышения эксплуатационной надёжности трубопроводов в экстремальных условиях крайнего Севера». На каком основании даны такие рекомендации, проводили какие-то низкотемпературные испытания?
8. Также в работе обсуждается одно важное потенциальное применение углеродных материалов, модифицированных металлами, в качестве

- каталитических систем. Это представляется весьма заманчивым предложением, известны ли такие примеры?
9. В связи с огромным экспериментальным материалом, полученным в работе, было бы чрезвычайно полезно составить итоговую таблицу, где была бы отражена взаимосвязь таких параметров, как исходное сырье, катализатор, условия процесса с выходом и строением получаемого продукта, а также рекомендуемой областью его применения.
 10. Еще одно пожелание, также вызванное объемом материала и множеством разных типов углеродных материалов и нановолокон, получаемых и обсуждаемых в работе. Приведенный в работе Рисунок 1.2 не охватывает все варианты их описания (коаксиально-конические, стопчатые, турбостратные, перистые, мозаичные, псевдо-глобулярные, дискретные сегментированные или просто сегментированные). Хорошо было бы привести схематические изображения перечисленных структур.
 11. Следует отметить ряд незначительных недостатков по оформлению материалов работы. Так, на рисунках по увеличению массы продукта от времени (рис. 4.2, 4.3 и др.) следовало бы приводить экспериментальные точки, а не ограничиваться непрерывной линией. Кроме того, ряд подписей к рисункам, например, к рис. 6.27, 6.32, 6.33, 6.37, 6.38, 6.49, не содержит всей необходимой информации.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на высокую оценку полученных соискателем результатов, а возникающие вопросы обусловлены исключительно их научной и практической важностью. Результаты работы определяют дальнейшие шаги в области создания и применения новых углеродных материалов.

Заключение

Диссертационная работа Мишакова Ильи Владимировича на тему «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, является законченным научным исследованием, выполненным на высоком научно-техническом уровне, в котором

разработаны принципиально новые подходы к эффективной переработке углеводородного сырья и токсичных хлорорганических отходов в ценные углеродные материалы. Развита представления о спонтанной дезинтеграции массивных сплавов под действием углеродной эрозии, приводящие к самоорганизации эффективных каталитических систем, найдены пути управления структурой и свойствами получаемых углеродных нановолокон и материалов и показаны перспективы их использования. Результаты работы оригинальны, отличаются новизной и обладают научной и практической значимостью. Положения и выводы работы не вызывают сомнений.

Материал диссертации полностью соответствует Паспорту научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ по следующим направлениям:

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.
6. Разработка новых и усовершенствование существующих каталитических процессов и технологий. Макрокинетика. Математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов и реакторов. Нестационарные химические превращения.

По объему и качеству проведенных исследований, актуальности поставленных и решенных задач, новизне, достоверности и обоснованности результатов и выводов представленная диссертационная работа «СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ НА САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

ИЗ (ХЛОР)УГЛЕВОДОРОДОВ» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени доктора наук - «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 в текущей редакции), а её автор Мишаков Илья Владимирович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

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

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник кафедры
химической кинетики Химического
факультета Московского
государственного университета имени
М.В. Ломоносова, доктор химических
наук (02.00.15 – Кинетика и катализ),
доцент

Ростовщикова Татьяна Николаевна

Контактные данные: тел.: -

e-mail:

Адрес организации:

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1,
строение 3, ГСП-1, МГУ, химический
факультет

тел.: +74959393571

e-mail: dekanat@chem.msu.ru

Дата составления отзыва

03 апреля 2025 года

И.О. декана химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова,

профессор РАН

Карлов С.С.