

Отзыв официального оппонента

на диссертацию Скичко Евгении Абдулмуталиповны

**«СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: ИССЛЕДОВАНИЕ,
МОДЕЛИРОВАНИЕ, ОПТИМИЗАЦИЯ, МАСШТАБИРОВАНИЕ,
ПРИМЕНЕНИЕ»,**

*представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности*

2.6.13 – «Процессы и аппараты химических технологий»

Развитие индустрии наноматериалов и наносистем не представляется возможным без создания доступной сырьевой базы, в том числе и современных промышленных многоассортиментных производств углеродных нанотрубок и нановолокон - углеродных волокнистых наноматериалов (УВНМ). Соответственно, создание и развитие научных основ, моделирование и оптимизация процессов синтеза УВНМ в промышленных условиях является весьма актуальной задачей.

В представленной диссертационной работе раскрыты вопросы научно обоснованной разработки процессов и аппаратов синтеза УВНМ с позиций оптимального проектирования для технологической схемы их производства методом газофазного химического осаждения (ГФХО). Рассмотрены математические модели основных процессов, реализуемых в трубчатом реакторе со шнековым приводом при синтезе УВНМ.

В диссертационной работе изложены новые технологические решения в области разработки процессов и аппаратов получения УВНМ, имеющие существенное значение для отрасли углеродной nanoиндустрии. В частности, они представлены положениями практической значимости и научной новизны:

1. В ходе экспериментальных исследований совмещенных процессов установлено рациональное соотношение металлов активной фазы катализатора

$\text{Fe}:\text{Co} = 3:1$, позволяющее получить максимальный удельный выход УВНМ для данной системы.

2. Экспериментально подтверждено влияние концентрации водорода в углеродсодержащей газовой смеси на кинетику получения УВНМ, их удельный выход, время отравления катализатора.

3. Определен оптимальный режим работы трубчатого реактора непрерывного действия со шнековым приводом, обеспечивающий производительность по УВНМ 106 г/ч при пиролизе метановодородной смеси состава: 70% об. CH_4 , 30% об. H_2 , температуре пиролиза 770°C и расходе катализатора 8,4 г/час.

4. Разработана математическая модель опытно-промышленного трубчатого реактора непрерывного действия со шнековым приводом.

Результаты диссертационной работы неоднократно обсуждались и апробировались на всероссийских и международных конференциях: XIX Международном конгрессе химико-технологических процессов CHISA (Чехия, г. Прага, 2010 г.); VIII Европейской конференции в химической технологии «ЕССЕ» (Германия, г. Берлин, 2011 г.); Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов» (г. Москва, 2017 г.); Международной научно-междисциплинарной конференции GeoConference SGEM (Болгария, г. Албена, 2020 г.); XIII, XVII Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ (г. Москва, 2022 и 2024 гг.); IX Международной научно-практической конференции (школе-семинаре) молодых ученых «Прикладная математика и информатика: современные исследования в области естественных и технических наук» (г. Тольятти, 2023 г.); Международной научной мультikonференции ММТТ-37 (г. Минск, 2024 г.). Это свидетельствует, что основные положения диссертационной работы Скичко

Е.А. по достоинству оценены не только отечественными, но и зарубежными специалистами в профильной области.

Применение современных способов теоретического и экспериментального исследования и анализа обеспечивают достоверность полученных соискателем результатов и ценность сделанных выводов.

Диссертация изложена на 207 страницах основного текста и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и пяти приложений.

В первой главе представлена классификация УВНМ, включающая: одно-, двух-, многослойные углеродные нанотрубки и нановолокна, разнообразной морфологии. Сделан обширный литературный и патентный обзор зарубежных и отечественных научных разработок в области производства УВНМ. Особое внимание автор уделит вопросам применения УВНМ в различных востребованных областях.

В рамках критического литературного обзора рассмотрены следующие способы синтеза УВНМ: лазерного испарения, электродуговой, синтез в плазме, диспропорционирование угарного газа и ГФХО. Соискателем проведено литературное исследование физических и математических моделей синтеза УВНМ.

В заключении первой главы представлены обоснованные выводы о целесообразности организации промышленного производства УВНМ методом ГФХО. Сделана постановка задачи диссертационного исследования.

Во второй главе представлена постановка, методика и результаты экспериментального исследования кинетики процесса синтеза УВНМ. Параллельно соискателем решалась задача подбора рационального состава катализатора на основе оксидной системы $(\text{Fe}_x\text{Co}_{0.60-x}\text{Al}_{0.40})_2\text{O}_3$, в диапазоне x от 0 до 0,6 с шагом 0,15.

Исследование влияния температуры на кинетику синтеза УВНМ проводилось в диапазоне $700 - 800^\circ\text{C}$ (шаг 25°C). Установлено, что с

повышением температуры увеличивается начальная скорость роста УВНМ и уменьшается индукционный период. Так же автор показал, что с увеличением температуры уменьшается разброс по внешним диаметрам УВНМ. Выявлено, что при температуре 800°C катализатор начинает активно отравляться, в связи с этим наибольший удельный выход УНТ может быть получен при 775°C.

Автором проведено экспериментальное исследование влияния состава исходной метановодородной газовой смеси. Суммарный расход газа при н.у. составлял 450 мл/мин, концентрация водорода менялась от 0 до 60% об. с шагом в 20% об. При увеличении концентрации водорода резко сокращается индукционный период и увеличивается начальная скорость синтеза УВНМ. Так же, отравление катализатора происходило гораздо медленнее, чем при использовании чистого метана. Максимальное значение удельного выхода УВНМ установлено при содержании водорода 40%.

В результате экспериментальных исследований совмещенных массообменных и химических процессов синтеза УВНМ установлена рациональный состав катализатора $[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$, температура синтеза 775°C, содержание водорода в исходной газовой смеси 40% об., позволяющие получить УНТ с внешним диаметром 10-30 нм и удельным выходом 18,5 г/г.

Третья глава посвящена математическому моделированию массообменных процессов, протекающих взаимосвязано с химическими реакциями на поверхности металл-металлоксидного катализатора. Предпринята попытка описания кинетики химико-технологического процесса с позиции лимитирования стадии химических превращений. Проведена обработка экспериментальных данных и уточнены кинетические коэффициенты разработанного математического описания процесса синтеза УВНМ. Проведена проверка адекватности математической модели методом сравнения экспериментальных и расчетных данных, показавшая среднюю относительную ошибку менее 20 %, что является хорошим показателем.

В четвертой главе представлены результаты разработки математической модели совмещенных процессов синтеза УВНМ, протекающих в трубчатом реакторе со шнековым приводом.

Поставлена и решена оптимизационная задача определения технологических параметров работы трубчатого реактора со шнековым приводом. Установлены температура, расход катализатора, скорость вращения шнека при которых производительность реактора достигает своего максимума с учетом ограничений.

Разработана технологическая схема синтеза УВНМ и водорода. Отделение водорода от продуктов химической реакции осуществляется методами короткоциклового безнагревной адсорбции.

Рассмотрены вопросы применения полученных УВНМ в задачах разработки носителей катодного катализатора PtCoCr водородо-воздушного топливного элемента и в качестве армирующей добавки в керамический композит на основе оксидов алюминия и циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

В заключение диссертационной работы представлены основные результаты и выводы.

По тексту диссертации имеются ряд вопросов и замечаний:

1. Не понятно, чем была продиктована необходимость использования лабораторного трубчатого кварцевого реактора, схема которого представлена на рис. 2.1 стр. 72 диссертации, для сравнительных экспериментов. Почему нельзя было провести данные исследования на кинетической установке (рис. 2.2 стр. 73 диссертации)?

2. Название работы предполагает исследование в области углеродных нанотрубок, однако подавляющее большинство полученных в ходе экспериментального исследования объектов являются углеродными нановолокнами (рис. 2.3, 2.5, Приложение 2.)

3. Что нового автором привнесено в уравнение математической модели (3.1)?

4. Чем объясняется падение производительности при увеличении расхода катализатора рис. 4.8 стр. 123 диссертации?

5. Представленные в Приложении 3 экспериментальные данные получены с использованием экспериментальной установки, представленной рис. 2.2 стр. 73 диссертации? Если да, то каким образом были получены значения массы образцов с разрешением до десятых долей мг, если цена деления весов ВТ-500 1 мг?

6. Почему при решении оптимизационной задачи значения варьируемых параметров определялись последовательно в результате координатного сканирования, а не решалась классическая задача поиска экстремума функции многих переменных?

Диссертация Скичко Е.А. «Синтез углеродных нанотрубок: исследование, моделирование, оптимизация, масштабирование, применение» является законченной научно-квалификационной работой, написанной грамотным техническим языком. Оформление диссертационной работы соответствует предъявляемым требованиям.

Положения и результаты работы опубликованы в ведущих рецензируемых журналах, в том числе индексируемых в международных базах данных Scopus, Web of Science, Chemical Abstracts. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Представленная диссертация полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, предусмотренным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И.

Менделеева № 103 ОД от 14 сентября 2023 г., а ее автор, Скичко Евгения Абдулмуталиповна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Заведующий кафедрой «Химия и
химические технологии»
ФГБОУ ВО «Тамбовский
государственный технический университет»,
доктор технических наук, профессор



Артем Викторович Рухов

18.09.2025

Подпись д.т.н., профессора Рухова Артема Викторовича заверяю:

Ученый секретарь Ученого совета
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Тамбовский государственный
технический университет»,
кандидат технических наук



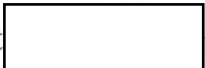
Галина Владимировна Мозгова

18.09.2025

392000, г. Тамбов, ул. Советская, дом 106,

Официальный сайт: www.tstu.ru,

Телефон: 8 (4752) 63-89-56,

электронная почта: art  u