ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 003.012.01 НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 07.06.2017 № 5

О присуждении Красниковой Ирине Вадимовне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Создание углерод-углеродных и углерод-минеральных гибридных систем методом каталитического наномодифицирования» по специальности 02.00.04 - «Физическая химия», принята к защите 29.03.2017, протокол № 2 диссертационным советом Д 003.012.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, приказ о создании диссертационного совета от 02.11.2012 № 714/нк.

Соискатель Красникова Ирина Вадимовна, 1989 года рождения, в 2012 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». В 2016 году соискатель окончила очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России. Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России.

Диссертация выполнена в лаборатории исследования наноструктурированных катализаторов и сорбентов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России.

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Мишаков Илья Владимирович, старший научный сотрудник лаборатории исследования наноструктурированных катализаторов и сорбентов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Бадамшина Эльмира Рашатовна, доктор химических наук, профессор, заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук;
2. Кряжев Юрий Гавриилович, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных углеродных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН), г. Томск, в своем положительном заключении, подписанном Лернером Маратом Израильевичем, доктором технических наук, заведующим лабораторией «Физикохимии высокодисперсных материалов», Сваровской Натальей Валентиновной, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории «Физикохимии высокодисперсных материалов», и утвержденном директором Сергеем Григорьевичем Псахье, членом-корреспондентом РАН, указала, что диссертация «Создание углерод-углеродных и углерод-минеральных гибридных систем методом каталитического наномодифицирования» полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям, а ее автор, Красникова Ирина Вадимовна, заслуживает присвоения искомой степени.

Соискатель имеет 16 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 16 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 4, тезисов докладов на конференциях – 11, патент - 1. Общий объём публикаций соискателя составляет приблизительно 5 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах составил 80%.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1) Петухова Е.С., Попов С.Н., Саввинова М.Е., Соколова М.Д., Соловьёва С.В., Морова Л.Я., Токарева И.В., Мишаков И.В. Полимерная композиция для изготовления труб. Заявка на изобретение № 2012129477. Патент РФ 2505563 от 27.01.2014. Бюлл. №3.

2) Токарева И.В., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Корнеев Д.В., Петухова Е.С., Саввинова М.Е. Модифицирование углеродных макроволокон для армирования трубного полиэтилена ПЭ80. // Композиты и наноструктуры. – 2014. – Т.6. – №3. – С. 158 – 167.

3) Токарева И.В., Мишаков И.В., Корнеев Д.В., Ведягин А.А., Голохваст К.С. Наноструктурирование поверхности углеродных макроволокон // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т.10. – №1-2. – С. 130-135.

4) Petukhova E.S., Savvinova M.E., Krasnikova I.V., Mishakov I.V., Okhlopkova A.A., Jeong D.-Y., Cho J.-H. Reinforcement of Polyethylene Pipes with Modified Carbon Microfibers // Journal of the Korean Chemical Society. – 2016. – V. 60. – N. 3. – P. 177 – 180.

5) Krasnikova I.V., Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Bauman Y.I., Korneev D.V. Surface modification of microfibrous materials with nanostructured carbon // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – V. 186. – P. 220 – 227.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из Федерального государственного унитарного предприятия научно-производственной корпорации "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова" (АО «ГОИ им. С.И. Вавилова»), от д.ф.-м.н., профессора Каманиной Н.В. (без замечаний).

2. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт Химии Коми научного центра Уральского отделения РАН», от к.х.н. Ситиникова П.А., содержит следующие замечания:

1. Не понятно, как решался вопрос относительно способа увеличения площади контакта между полимерной матрицей и модифицированным углеродным волокном с целью повышения количества сцепок между двумя фазами, поскольку механическая теория адгезии в обеспечении прочности композита диссертантом рассматривается как основная.

3. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», от д.х.н. Ростовщиковой Т.Н., содержит следующие замечания:

1. На стр. 18 относительно Сu-Сo каталитической системы утверждается, что «предложенный подход позволяет стабилизировать дисперсность и химический состав активного компонента, что приводит к двухкратному увеличению каталитической активности». Однако приведённые данные не позволяют судить о стабильности катализаторов. Кроме того, из рис. 11 следует, что заметное повышение активности наблюдается при 300 °С, а при других температурах выражено слабее, с чем это связано?
2. Данные микроскопии (рис. 1) и РФА (табл. 2) приведены для образцов с разным содержанием никеля 2.5 и 5%, отражается ли это различие на характеристиках процесса и свойствах модифицированных образцов?
3. Автором предложен более совершенный метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза для модифицирования кремнеземных тканей, обеспечивающий «более активную работу катализатора» (стр. 14). В чем причина более активной работы?
4. Утверждение автора на той же стр. 17 о том, что «использование модифицирующих волокон позволяет до 4х раз снизить количество наполнителя…», также следовало бы подтвердить конкретными данными.

4. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт Физико-Технических Проблем Севера имени В.П. Ларионова», от д.т.н., профессора Яковлевой С.П., содержит следующие замечания:

1. Как меняется прочность самих углеродных и минеральных макроволокон при проведенном наномодифицировании?
2. Выше отмечалось, что в диссертации получен большой объем данных различного плана, относящихся как к синтезу гибридных материалов, так и к изучению их характеристик и практическому применению в упрочнении полимерных материалов, в задачах катализа. Почему в выводах недостаточно освещены:

а) технологические аспекты и преимущества разработанного метода выращивания углеродных нановолокон?

б) важные для практики и представляющие научный интерес результаты по выявлению кинетических закономерностей роста УНВ в зависимости от условий процесса модифицирования – природы макроволокна, состава катализатора, типа углеродного предшественника, температуры (как это было заявлено в задаче 2 диссертации)?

5. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Вятский государственный университет», от к.т.н. Мансуровой И.А., содержит следующие замечания:

1. В работе определены величины удельной поверхности гибридных материалов, которые достигают в некоторых случаях высоких значений, порядка 300 м2/г. Приводит ли это к агломерированию макроволокон, влиянию на процессы диспергирования и распределения в полимерной матрице?
2. В работе с использованием просвечивающей электронной микроскопии с применением ультразвукового воздействия оценивается прочность закрепления УНВ на поверхности углеродных, базальтовых волокон, кремнеземной ткани. В тексте автореферата не приведены данные о механизме взаимодействия УНВ и макроволокон.
3. В тексте автореферата указано, что модифицированные углеродные волокна были исследованы в составе резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука, указано повышение износостойкости вулканизатов. Однако в автореферате не представлены экспериментальные данные, позволяющие непосредственно оценить комплекс физико-механических свойств модифицированных вулканизаторов, потенциал их практического использования.

6. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, от д.ф.-м.н. Шмакова А.Н., содержит следующие замечания:

1. В части создания углерод-углеродных композитов на Рис.2, стр.11, показано восстановление Ni из оксида с последующим ростом на нём углеродного нановолокна. На приведенных рентгенограммах заметно изменение количества оксида и металла, но незаметно роста количества УНВ. В Таблице 2, стр.12, показано, что количество наработанного углерода в случае разложения этилена достигает 40%. В этом случае интенсивность рефлекса 002 углерода должна значительно возрасти. Какова доля УНВ в общем количестве углерода в композите?
2. В части исследования поведения углерод-углеродных композитов в реакции дегидрирования этанола указано, что медно-кобальтовый сплав, нанесенный на активированную углеродную ткань, работает и как катализатор роста УНВ, и как катализатор реакции дегидрирования. Однако как показано во многих работах, в процессе роста УНВ сплав может оказаться экранированным наработанным углеродом и стать недоступным для реагентов. Активность катализатора должна падать с ростом количества УНВ. Как в таком случае объяснить рост активности катализатора по сравнению с исходным катализатором без УНВ?

6. Из Акционерного общества "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИграфит", от д.т.н. Бейлиной Н.Ю., содержит следующие замечания:

1. Из содержания автореферата неясно, как сказывается модифицирование поверхности разработанным методом на прочности непрерывного углеродного волокна, т.к. нанесение катализатора разрушает его поверхность, увеличивая дефектность структуры, и можно ли предотвратить этот эффект?
2. Полученные в данной работе материалы неправильно называть углерод-углеродными. Углерод-углеродным называют композит, в котором и армирующий наполнитель – например, углеродное волокно, или графит и матрица, например, пироуглерод, либо графитированный кокс являются углеродом (С). В данном случае следует говорить о получении гибридной нити из углерода различной структуры (непрерывное углеродное волокно с углеродным покрытием из УНВ).
3. Достоверность и обоснованность экспериментальных данных и выводов сама по себе не обеспечивается использованием в работе современного оборудования. Должно быть, имеется ввиду корректное использование автором различных методов анализа, получение сходимости результатов, их согласованность между собой, а также с теоретическими представлениями о применимости данных методик в аналогичных или близких по целям и задачам исследованиях.

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается ее исторически лидирующими позициями в области нанотехнологий, создания и исследования свойств композиционных материалов; официальных оппонентов – их высокой квалификацией и значительным опытом работы в области каталитического синтеза углеродных наноматериалов и области создания полимерных материалов с улучшенными характеристиками.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан метод, позволяющий модифицировать макроволокнистые изделия различного типа (фибры, нити, ткани), и синтезировать углерод-углеродные и углерод-минеральные гибридные материалы с заданными характеристиками (структура УНВ, толщина наноструктурированного покрытия и т.д.);

предложен подход, основанный на использовании комбинации методов ультразвукового воздействия и просвечивающей электронной микроскопии, позволяющий качественно анализировать прочность связывания наноструктурированного углеродного слоя с поверхностью макроволокон;

доказана перспективность использования полученных углерод-углеродных гибридных материалов в катализе в качестве носителей, а также в качестве компонентов при изготовлении полимерных композитов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано, что разработанный метод наномодифицирования позволяет улучшать адгезионное взаимодействие между армирующим агентом (волокном) и полимерной матрицей;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы методы исследования фазового состава, текстурных и структурных характеристик материалов (РФА, низкотемпературной адсорбции азота, РЭМ, ПЭМ), а также методы приготовления и испытания физико-механических свойств полимерных материалов, соответствующие действующим межгосударственным стандартам (ГОСТ 11262-80, ГОСТ 11629, ГОСТ 270-75, ГОСТ 426-77);

изложено предположение о влиянии природы макроволокна на закономерности каталитического роста углеродных наноструктур и относительную прочность их закрепления на поверхности;

раскрыты особенности модифицирования волокнистых материалов различной природы (углеродное волокно, базальтовое волокно, кремнезёмная ткань) и формы изделия (фибра, нити, ткани).

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

определены кинетические закономерности наномодифицирования макроволокнистых материалов в зависимости от условий реализации процесса (количество и природа катализатора, тип углеродного предшественника, температура реакции). Эти данные позволили осуществить синтез углерод-углеродных и углерод-минеральных гибридных материалов в укрупнённом количестве, а также провести их испытания в составе полимерных композитов по стандартизованным методикам;

представлен подход, позволяющий использовать многокомпонентные отходы хлорорганического синтеза - хлорзамещенные углеводороды, в частности 1,2-дихлорэтан, для получения гибридных материалов УНВ/МВ с развитой удельной поверхностью.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

представленные в работе результаты получены с использованием комплекса современных физико-химических методов, в числе которых растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, энергодисперсионный анализ, низкотемпературная адсорбция азота (метод БЭТ), рентгенофазовый анализ и др. Корректно определены условия проведения экспериментов и обоснованно выбраны объекты исследования;

идея проведенных исследований базируется на анализе экспериментальных результатов, полученных ранее в Институте катализа им. Г.К. Борескова, и обобщении соответствующих литературных данных;

результативно использованы данные и выводы, опубликованные ранее другими авторами по тематике модифицирования углеродных и минеральных волокон;

установлена согласованность полученных автором экспериментальных данных с результатами, представленными в литературе по тематике исследования;

использованы современные методики проведения экспериментов и обработки полученных данных.

Личный вклад соискателя включает участие в постановке задач, анализ литературных данных, проведение экспериментальной работы, обработку, интерпретацию и обобщение полученных данных, а также представление результатов и написание публикаций по результатам работы.

Диссертация Красниковой И.В. полностью соответствует требованиям к диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней.

На заседании 07.06.2017 диссертационный совет принял решение присудить Красниковой Ирине Вадимовне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - «Физическая химия».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 7 докторов наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия» рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 15, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель

диссертационного совета,

д.х.н., академик В.Н. Пармон

Ученый секретарь

диссертационного совета,

д.х.н., проф. РАН О.Н. Мартьянов

07.06.2017