

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Черновой Екатерины Александровны

**«МАССОПЕРЕНОС ПАРОВ И ПОСТОЯННЫХ ГАЗОВ
В ПРОСТРАНСТВЕННО-ОГРАНИЧЕННЫХ СИСТЕМАХ
НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И МИКРОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ»**

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальностям 02.00.04 – физическая химия
и 05.17.18 – мембраны и мембранная технология

Диссертационная работа Черновой Екатерины Александровны посвящена разработке методов формирования и исследованию свойств новых композиционных мембранных материалов с контролируемой газопроницаемостью и селективностью для извлечения конденсирующихся компонентов из газовых смесей.

Актуальность работы Е.А. Черновой обусловлена необходимостью решения одной из важных задач, стоящих перед предприятиями газодобывающего комплекса, электроники, химической и пищевой промышленности, связанной с очисткой природных и технологических газовых смесей от конденсирующихся компонентов. Используемые в настоящее время технологии очистки газов являются крайне энергоемкими, в связи с чем разработка альтернативных технологий, не требующих столь существенных энергозатрат, представляет несомненный интерес. В этом плане одним из наиболее перспективных методов можно рассматривать мембранное газоразделение. При этом, так как эффективность мембранной газоочистки во многом определяется свойствами материала мембраны, то наибольшее значение приобретают работы, направленные на создание и всестороннее изучение новых, в том числе композиционных, мембранных материалов с заданными и контролируемыми газотранспортными характеристиками. Поэтому актуальность и востребованность работы Е.А. Черновой, направленной на разработку физико-химических основ методов формирования новых композиционных мембранных материалов на основе оксида графена и микропористых полимеров с контролируемой газопроницаемостью и селективностью и установление механизмов массопереноса в пространственно-ограниченных системах, не вызывает сомнений.

Предложенная Е.А. Черновой методика формирования мембран на основе оксида графена, позволяющая получать высокоселективные покрытия толщиной 50-110 нм с контролируемой пористостью, а также закономерности массопереноса газов и

паров через мембраны различного типа, обнаруженные автором, позволяют говорить, о представленной работе, как о крайне интересной и актуальной не только с точки зрения фундаментальных исследований, но и в **практическом** отношении.

Работа является комплексным исследованием, базирующимся на большом количестве экспериментальных данных и теоретическом анализе, выполненном на современном научном уровне, что позволило Е.А. Черновой успешно справиться со всеми поставленными задачами.

При выполнении работы Екатериной Александровной был использован комплекс взаимодополняющих современных методов физико-химического анализа, позволивший получить **достоверные сведения** о количественной взаимосвязи между параметрами микроструктуры мембран на основе оксида графена и газотранспортными характеристиками; механизме массопереноса паров воды в мембранах из оксида графена; значениях газопроницаемости и идеальной селективности композиционных мембран на основе микропористых полимеров, пространственно-ограниченных в каналах жестких матриц анодного оксида алюминия по постоянным и конденсирующимся газам.

Диссертационная работа Е.А. Черновой представляет собой завершенное научное исследование, изложенное на 139 страницах машинописного текста, иллюстрирована 52 рисунками и 40 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 136 ссылок на результаты исследований, опубликованные в российских и зарубежных научных изданиях. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, описания результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и двух приложений.

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи, отмечена новизна и практическая значимость проведенных исследований, представлены положения, выносимые на защиту, описан личный вклад автора и указана апробация работы.

Во **обзоре литературы** выполнен анализ научной литературы по теме диссертации. Подробно описаны механизмы транспорта через мембранные материалы. Рассмотрены мембраны различного типа, в частности мембраны на основе оксида графена, полимерные мембраны, мембраны на основе анодного оксида алюминия.

Описаны методы получения и свойства оксида графена и мембран на его основе. Представлено описание основных полимерных материалов, используемых в

качестве мембран. Рассмотрено явление изменения свойств полимеров, обусловленное пространственным ограничением.

В заключение проведен краткий анализ представленной информации, позволивший сформулировать **цель и основные задачи** работы.

В главе «**Экспериментальная часть**» описаны методики и условия синтеза мембран из анодного оксида алюминия, оксида графена и мембран на его основе. Описана методика получения композиционных мембран на основе высокопроницаемых микропористых полимеров.

Дано описание экспериментального оборудования, методик и методов исследования полученных мембранных материалов и мембран на их основе.

В главе «**Результаты и обсуждение**» приведен подробный анализ полученных в работе результатов.

В *первом разделе* представлены характеристики микроструктуры и газотранспортные свойства пористых мембран анодного оксида алюминия, использованных в работе в качестве суппортов для формирования композиционных мембран.

Второй раздел включает анализ методов формирования, параметров микроструктуры и газотранспортных характеристик композиционных мембран на основе оксида графена различной природы.

Согласно анализу результатов исследования микроструктуры мембран на основе оксида графена, для всех образцов показано сплошное заполнение поверхности мембраны-носителя частицами оксида графена. Причем наблюдается преимущественное расположение нанолентов и нанолент оксида графена, полученных различными способами, в плоскости суппорта. При этом пористость образца, полученного с использованием нанолент оксида графена, полученных окислением одностенных углеродных нанотрубок (CNT-GO/AAO-40) существенно выше, что объясняется автором как следствие неоднородной упаковки сильно анизотропных нанолент оксида графена.

Описаны результаты исследования газотранспортных характеристик мембран на основе оксида графена. Показано, что транспорт постоянных газов в мембранах оксида графена осуществляется преимущественно через дефекты упаковки нанолентов по механизму кнудсеновской диффузии, а транспорт паров воды реализуется по механизму капиллярной конденсации, как через дефекты упаковки нанолентов, так и

непосредственно через межслоевое пространство, причем существенный вклад в проницаемость мембран вносит транспорт через дефекты в нанолитах оксида графена. При этом, ширина межслоевого пространства в мембранах оксида графена динамически изменяется в зависимости от парциального давления паров воды и перепада давления на мембране.

Третий раздел посвящен анализу влияния факторов пространственного ограничения на газотранспортные характеристики композиционных мембран на основе микропористых полимеров, внедренных в наноразмерные каналы жестких оксидных матриц.

Показано, что в условиях пространственного ограничения удастся повысить идеальную селективность микропористых полимеров за счет существенного снижения их проницаемости по постоянным газам. Механизм повышения селективности автор работы связывает с формированием лимитирующего слоя макромолекул с пониженной сегментальной подвижностью цепей, толщина которого пропорциональна размеру сегмента Куна полимера. Однако, в условиях разделения смесей, реальная селективность полимера оказывается существенно ниже значений идеальной селективности вследствие увеличения коэффициента диффузии постоянных газов, вызванного повышением сегментальной подвижности цепей при сорбции молекул конденсирующихся компонентов.

На основании анализа представленных в диссертационной работе результатов автором сформулированы **выводы**.

В **списке литературы** представлены библиографические данные об основных научных работах и источниках информации, использованных в литературном обзоре и при анализе экспериментальных данных.

К числу **наиболее значимых результатов**, полученных Е.А. Черновой, можно отнести:

- Описание количественной взаимосвязи между параметрами микроструктуры мембран на основе оксида графена и газотранспортными характеристиками мембран, в том числе проницаемостью и селективностью по постоянным газам и парам воды. Предложен механизм массопереноса паров воды в мембранах оксида графена. Установлены основные закономерности изменения проницаемости мембран оксида графена по парам воды в зависимости от относительной влажности, а также перепада парциальных и общих давлений на мембране.

- Определение особенности формирования композиционных мембран на основе микропористых полимеров, пространственно-ограниченных в каналах жесткой матрицы анодного оксида алюминия. Предложена модель, объясняющая газотранспортные характеристики пространственно-ограниченных полимеров и основанная на снижении сегментальной подвижности макромолекул в адсорбционном слое на границе «полимер-анодный оксид алюминия», толщина которого определяется размером сегмента Куна макромолекул.

В целом совокупность полученных Е.А. Черновой результатов позволяет говорить, что представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «физическая химия» в пунктах: 1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; 6. Неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах, а также паспорту специальности 05.17.18 – «мембраны и мембранная технология» в пунктах: 1. Принципы создания материалов для мембран. Способы получения и свойства мембран из органических и неорганических материалов. Разработка методов синтеза мембран с заранее заданными свойствами; 2. Теория мембранных процессов, механизмы переноса компонентов через мембраны различной природы. Кинетика мембранного транспорта; 3. Разработка принципов функционирования мембран различного назначения (обратноосмотических, нано-, ультра-, микрофльтрационных, первапорационных, ионообменных, газоразделительных) при мембранном разделении компонентов жидких и газовых смесей и мембранном катализе.

Общая оценка работы. Рассматриваемая диссертация является законченным исследованием, направленным на решение важной и актуальной задачи – на разработку физико-химических основ методов формирования и исследования свойств новых композиционных мембранных материалов с контролируемой газопроницаемостью и селективностью для извлечения конденсирующихся компонентов из газовых смесей.

Исследование выполнено на высоком научном уровне, с использованием современных методов физико-химического анализа. Полученные результаты

представляют интерес, как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения перспектив их возможного практического использования. **Новизна и оригинальность** полученных результатов не вызывает сомнений и подтверждается докладами Е.А. Черновой на российских и международных конференциях, публикациями в ведущих научных журналах, а также финансовой поддержкой ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы», Российского фонда фундаментальных исследований, Программы развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и гранта Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации.

Выводы полностью соответствуют полученным в работе результатам.

Вместе с тем, к диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Согласно представленным данным количество оксида графена в образцах, рассчитанное по данным КР-спектроскопии и спектроскопии оптического поглощения взаимно согласовано, но толщина селективных слоев, определенная методом РЭМ, не коррелирует с интенсивностью комбинационного рассеяния на образцах. По мнению автора, это «...*вероятнее всего, определяется различной пористостью селективных слоев*». Однако это утверждение требует более подробного обоснования, тем более что именно на основании сопоставления данных о толщине (РЭМ) и об общем содержании углерода (КР) Автор проводит оценку пористости селективных слоев.
2. На стр. 72 указано, что для «*образцов MFGO и TEGO общее соотношение C:O практически одинаково, в то время как для образца CNT-GO соотношение C:O оказывается сравнительно ниже, что свидетельствует о более низком уровне окисления образца*». Может ли степень окисления образца оксида графена сказываться на газотранспортных характеристиках и проводился ли такой анализ?
3. Согласно тексту диссертации (стр. 68) «...*что свидетельствует о преимущественном расположении наноллистов и нанолент в плоскости суппорта.*», т.е. текстурирование должно наблюдаться для всех типов оксида графена. Однако согласно данным представленных на рис. 4.7. для образца CNT-GO/AAO-40 текстура практически отсутствует, «...*наблюдается более*

хаотичное распределение нанолент в селективном покрытии». С чем связано такое значительное отличие?

4. Для мембранных материалов, помимо основных функциональных характеристик, большое значение имеет механическая прочность и устойчивость селективного слоя. На сколько использованные в работе методы получения мембран на основе оксида графена обеспечивают этот показатель? Можно ли, используя метод фильтрации под давлением, получить более тонкий слой, сопоставимый с толщиной слоя, полученного нанесением суспензии на вращающийся суппорт?
5. С чем автор связывает «...довольно широкое распределение межслоевых расстояний в селективном слое...» для образца MFGO/AAO-20Pa при влажности 1% (стр. 86, рис. 4.12)?
6. Для армирования мембран на основе нанолент оксида графена были использованы наноленты в количестве 5 и 15%. Целесообразно ли увеличение количества армирующей добавки? И возможно ли использование в качестве армирующей добавки оксида графена, полученного по методу Броди, обладающего более упорядоченной микроструктурой с равномерно распределенными полярными группами, и как следствие большей устойчивостью к действию перепада давления?
7. Из текста диссертации осталось не совсем понятно оценивалась ли глубина проникновения полимерной составляющей в поры суппорта и в какой степени данные пространственные ограничения влияют на морфологию (например, рис. 4.25. формируются ли волокна вне пор, в свободном объеме?).
8. На стр. 103 в табл. 4.14 представлены значения толщины селективных слоев для полимерной мембраны. С чем можно связать увеличение толщины слоя для образцов PIM-1/AAO-25, PIM-1/AAO-40, PIM-1/AAO-60 и резкое и значительное уменьшение толщины слоя для образцов PIM-1/AAO-100 и PIM-1/AAO-120?
9. Автор отмечает наличие корреляции между проницаемостью мембран по постоянным газам и диаметром пор суппорта (стр. 106). Однако зависимость (табл. 4.16) коэффициента снижения проницаемости от диаметра пор суппорта не монотонна. С чем это связано?

Следует отметить, что указанные замечания не снижают общего хорошего впечатления от работы и высокой оценки ее научного уровня. Диссертация хорошо структурирована и грамотно оформлена.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. Приведенные в заключение работы выводы обоснованы и следуют из полученных результатов.

Представленный в работе материал достаточно полно отражен в публикациях автора и прошел апробацию на международных и российских конференциях высокого уровня.

В целом, по своей актуальности, научной новизне и практической значимости представленная диссертационная работа отвечает всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, а ее автор Чернова Екатерина Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 05.17.18 – мембраны и мембранная технология.

Автор отзыва дает свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 002.021.02.

Официальный оппонент

доктор химических наук по специальности

02.00.21 – «химия твердого тела»,

доцент по специальности «физическая химия»,

заведующая кафедрой физической химии

Федерального государственного автономного

образовательного учреждения высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный

электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И.

Ульянова (Ленина)»

197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова,
дом 5

e-mail: almjasheva@mail.ru

тел. 8(921)7970040

Альмяшева Оксана

Владимировна

25.03.2019

Подпись Альмяшевой О.В. заверяю

Маломашкина Оксана Владимировна

к.т.н.

Альмяшева



Сведения об официальном оппоненте

по диссертационной работе Черновой Екатерины Александровны на тему «Массоперенос паров и постоянных газов в пространственно-ограниченных системах на основе оксида графена и микропористых полимеров», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04– физическая химия и 05.17.18 – мембраны и мембранная технология

Фамилия Имя Отчество оппонента	Альмяшева Оксана Владимировна
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.21 – «химия твердого тела»
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук, химия
Ученое звание	доцент по специальности «физическая химия»
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»
Подразделение	Кафедра физической химии
Занимаемая должность	Заведующая кафедрой
Почтовый индекс, адрес	197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, дом 5
Телефон	+ 7(921)-797-00-40
Адрес электронной почты	almjasheva@mail.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Bugrov, A.N Soluble and insoluble polymer-inorganic systems based on poly(methyl methacrylate), modified with $ZrO_2-LnO_{1.5}$ ($Ln = Eu, Tb$) nanoparticles: Comparison of their photoluminescence / A.N., Bugrov R.Yu., Smyslov T.D. Anan'eva, A.Yu Zavialova., D.A. Kirilenko, O.V. Almjasheva // Journal of Luminescence. – 2019. – V. 207. – P. 157-168.</p> <p>2. Almjasheva, O.V. Biological effect of zirconium dioxide-based nanoparticles / O.V. Almjasheva, A.V. Garabadzhiu, Yu.V. Kozina, L.F. Litvinchuk, V.P. Dobritsa // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2017. – V. 8. – № 3. – P. 391–396.</p>

3. Альмяшева, О.В. Состояние воды в нанокристаллах диоксида циркония, полученных в гидротермальных условиях, и ее влияние на структурные превращения / О.В. Альмяшева, Т.А. Денисова // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87. – №1. – С. 3–10.
4. Almjasheva, O.V. Formation and structural transformations of nanoparticles in the TiO_2-H_2O system / O.V. Almjasheva// Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2016. – Т. 7 (6), P. 1031–1049
5. Василевская, А.К. Формирование нанокристаллов в системе ZrO_2-H_2O / А.К. Василевская, О.В. Альмяшева, В.В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85. – № 12. – С. 1937–1942.
6. Almjasheva, O.V. Heat-stimulated transformation of zirconium dioxide nanocrystals produced under hydrothermal conditions / O.V. Almjasheva // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2015. – V. 6. – № 5. – P. 697–703

доктор химических наук, доцент, заведующая кафедрой физической химии СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Альмяшева Оксана Владимировна

Оксана Владимировна

Прошу Альмяшеву О.В. заверить подлинность всех статей и копий

и т.д.

