

Отзыв официального оппонента

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

Актуальность диссертации Е.А. Черновой связана с необходимостью разработки новых композиционных мембранных материалов для извлечения конденсирующихся компонентов из газовых смесей. В ходе выполнения диссертационной работы получены композиционные мембраны с селективными слоями на основе оксида графена, а также на основе микропористых полимеров, пространственно-ограниченных в каналах анодного оксида алюминия. Исследованы особенности микроструктуры и газотранспортные свойства полученных мембран.

Структура диссертационной работы содержит введение, обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и обсуждение, выводы, список цитируемой литературы из 136 источников и два приложения. Диссертация изложена на 139 страницах машинописного текста, содержит 52 рисунка и 40 таблиц.

Целью диссертационной работы является разработка физико-химических основ методов формирования новых композиционных мембранных материалов на основе оксида графена и микропористых полимеров с контролируемой газопроницаемостью и селективностью для извлечения конденсирующихся компонентов из газовых смесей и установление механизмов массопереноса в пространственно-ограниченных системах.

Во введении представлена актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, приведена научная новизна, а также положения, выносимые на защиту и практическая значимость диссертации.

В обзоре литературы рассмотрены механизмы массопереноса в мембранных материалах, проанализированы методы получения оксида графена, а также методы формирования мембран с различной микроструктурой на его основе.

Детально рассмотрены вопросы стабильности мембран на основе оксида графена в условиях перепада давлений. Также достаточно полно и логично проанализирована литература по микроструктуре и газотранспортным характеристикам микропористых полимеров с термодинамической селективностью, рассмотрена проблема физического «старения» полимеров. Особое внимание уделено влиянию пространственных (геометрических) ограничений на особенности микроструктуры и газотранспортные характеристики микропористых полимеров. На основании детального анализа литературных данных, автором работы определены основные актуальные и нерешенные задачи в исследуемой области, обоснованно сформулированы цель и задачи диссертации.

В экспериментальной части описаны методики получения оксида графена различной морфологии, методики формирования композиционных мембран на основе оксида графена, а также микропористых полимеров путем нанесения данных материалов на подложки из анодного оксида алюминия. Детально описаны методы анализа микроструктуры и функциональных свойств полученных образцов, а также методики обработки экспериментальных результатов.

В разделе «результаты и обсуждение» представлено детальное и логичное обсуждение результатов, полученных в процессе выполнения диссертационного исследования. В диссертации Черновой Е.А. разработаны физико-химические основы метода формирования композиционных мембран на основе оксида графена различной морфологии с контролируемой пористостью (10-70%) и газопроницаемостью. С использованием комплекса методов, включая растровую электронную микроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, определены особенности микроструктуры полученных мембран. Умелое сочетание методов малоугловой дифракции рентгеновского излучения и измерения газопроницаемости мембран из оксида графена, позволило диссертанту количественно установить взаимосвязь между параметрами микроструктуры композиционных мембран и их газотранспортными характеристиками. Автором показано, что при высоких влажностях сырьевого потока массоперенос паров воды в мембранах на основе оксида графена реализуется по механизму капиллярной конденсации, благодаря чему достигаются высокие значения селективности мембран вплоть до 13000 для

пары H_2O/N_2 при проницаемости по воде $100000 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{ч})$. Отдельно следует отметить результаты по устойчивости селективных слоев оксида графена к действию перепадов общего давления на мембране: установлено, что структура оксида графена в этом случае претерпевает деформацию, что проявляется в уменьшении межслоевого расстояния, приводя к существенному снижению проницаемости мембран по воде (более $50\%/atm$). Данные результаты особенно важны при проектировании мембранных материалов на основе оксида графена в условиях эксплуатации при повышенном давлении сырьевого потока. Для увеличения устойчивости мембран на основе оксида графена к перепадам давления предложен способ формирования гибких несжимаемых каналов внутри селективных слоев за счет внедрения нанолент оксида графена.

В работе впервые получены композиционные мембраны на основе микропористых полимеров (полимер с внутренней микропористостью (PIM-1), а также поли[3-(триметилсилил)трициклононен-7] (PTCN-Si)) пространственно-ограниченных в каналах анодного оксида алюминия с варьируемым диаметром каналов. Установлено, что пространственное ограничение существенно снижает проницаемость полимеров по постоянным газам, что происходит за счет уменьшения подвижности полимерных цепей в приповерхностном адсорбционном слое на стенках пор мембраны. Однако, проницаемость по конденсирующимся компонентам остается практически неизменной за счет высокой растворимости данных компонентов в микропористом полимере. В работе показано, что степень пространственного ограничения увеличивается с уменьшением диаметра каналов анодного оксида алюминия. В результате, для композиционных мембран на основе полимера с внутренней микропористостью (PIM-1) с диаметром каналов подложки $\sim 21 \text{ нм}$ величина фактора разделения для пары C_4H_{10}/CH_4 достигает значения 1400, что более чем в 20 раз превышает селективность «объемных» мембран на основе данного полимера. С использованием малоуглового рассеяния синхротронного излучения проанализирована микроструктура композиционных мембран с пространственно-ограниченным микропористым полимером и на основании полученных данных предложена модель, объясняющая газотранспортные характеристики пространственно-ограниченных полимеров и основанная на снижении сегментальной подвижности макромолекул в приповерхностном

адсорбционном слое, толщина которого пропорциональна размеру сегмента Куна макромолекул.

В заключении обоснованно сформулированы выводы по результатам, полученным в рамках выполнения диссертационной работы. Следует отметить, что результаты диссертации Черновой Е.А. являются новыми и представляют высокий научный и практический интерес.

Научная новизна результатов диссертации Е.А. Черновой не вызывает сомнений. В работе впервые достоверно определена количественная взаимосвязь между характеристиками микроструктуры мембран на основе оксида графена (межслоевое расстояние, пористость, размер частиц) и их газотранспортными свойствами. Установлено, что массоперенос паров воды в мембранах оксида графена при высоких парциальных давлениях ($P > 0,2P_0$) осуществляется по механизму капиллярной конденсации. Определены ключевые закономерности изменения проницаемости мембран на основе оксида графена по парам воды в зависимости от влажности сырьевого потока, а также перепада парциальных и общих давлений на мембране. В работе предложен способ повышения устойчивости мембран оксида графена к перепадам давления путем внедрения нанолент оксида графена в микроструктуру мембран. Впервые получены композиционные мембраны на основе микропористых полимеров, пространственно-ограниченных в порах анодного оксида алюминия, исследованы особенности микроструктуры мембран, измерены газопроницаемость и идеальная селективность мембран по постоянным газам и конденсирующимся компонентам. Предложена модель, объясняющая особенности массопереноса газов в пространственно-ограниченных полимерах и основанная на снижении локальной сегментальной подвижности полимерных цепей в адсорбционном слое на границе «полимер-анодный оксид алюминия».

Диссертационная работа Черновой Е.А. также характеризуется высокой **практической значимостью**. В работе предложена методика формирования селективных покрытий оксида графена с контролируемой пористостью путем вариации морфологии и размера частиц оксида графена, что может быть с успехом использовано в процессах осушки газовых смесей в различных отраслях промышленности. Применение методики армирования мембран на основе оксида

графена с помощью нанолент оксида графена, позволит создавать композиционные мембраны с достаточно высокой стабильностью в условиях перепадов давления. Основные закономерности массопереноса постоянных газов и конденсирующихся компонентов через оксид графена, а также в микропористых полимерах, пространственно-ограниченных в каналах жесткой матрицы анодного оксида алюминия, могут быть применены для проектирования высокоэффективных мембран.

Исследования в диссертационной работе проведены с использованием целого комплекса современных физико-химических методов анализа, а полученные экспериментальные данные соотнесены с литературными данными, что свидетельствует о **достоверности и обоснованности** результатов диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 4 научных статьях в профильных журналах из перечня ВАК. Апробация результатов пройдена на международных и всероссийских конференциях. Текст автореферата полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

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.

Диссертационная работа соответствует 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-, микрофильтрационных,

первапорационных, ионообменных, газоразделительных) при мембранном разделении компонентов жидких и газовых смесей и мембранном катализе.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Автор работы во введении в качестве недостатков мембранных полимеров с внутренней микропористостью указывает на наличие в них неравновесного свободного объема, который быстро деградирует. Представляется неясным, почему в качестве селективных слоев композитных мембран им выбран именно такой полимер - PIM-1.
2. На с. 98 автор использует понятие «термодинамическая селективность». В чем суть этого понятия и чем оно отличается от «селективности».
3. На с. 101 указывается, что «внешний слой проявляет свойства объемной пленки, в то время как внутренний полимерный слой является лимитирующим для транспорта молекул газа через композиционную мембрану». Что означает понятие «объемная пленка»? Почему она не проявляет селективных свойств, если большинство газоразделительных мембран в качестве делительного слоя имеют как раз непористую «объемную пленку»? В чем причина различного поведения одного и того же полимера в свободном состоянии на поверхности и внутри каркаса анодированного оксида алюминия?
4. При проведении лабораторных испытаний газопроницаемости мембран вместо пожаро- и взрывоопасного метана в качестве модельной системы часто используют азот. Однако, приведенные автором данные по проницаемостям чистых газов через композитные мембраны (таблица 4.16, 4.19) указывают, что идеальный фактор разделения по паре метан/азот равен 2 и более. Данный факт интересен и требует объяснения и дальнейшего исследования.
5. При анализе проницаемости композитных мембран в реальных системах (газовых смесях) автором не исследовано влияние внешнедиффузионного сопротивления (явления концентрационной поляризации), которое влияет как на проницаемость, так и на величину фактора разделения.
6. Рассмотренное автором в п. 4.3.4. физическое старение мембран указывает на необратимое и резкое изменение их характеристик за достаточно

короткое время. Представляется проблематичным использование подобных мембран, особенно в промышленных условиях.

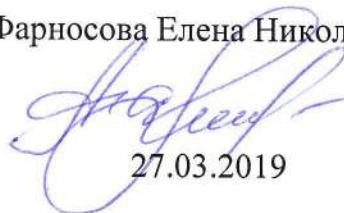
7. Автором не рассмотрены ближайшие аналоги – полимерные мембраны, применяемые в промышленности полимерные (как композитные, так и асимметричные) мембраны. Поэтому не обоснованы преимущества разработки по сравнению с существующими аналогами.
8. Представляется интересной величина себестоимости разработанных мембран и сравнение ее с существующими аналогами для оценки перспективности разработки.

Приведенные замечания не снижают общий высокий уровень выполнения диссертационной работы. Считаю, что диссертация Черновой Е.А. представляет собой законченную квалификационную работу и по своему объему, новизне и практической значимости соответствует требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней №842 от 24.09.2013 г. Автор работы, 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.

Я, Фарносова Елена Николаевна, соглашаюсь на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 002.021.02.

Кандидат технических наук,
доцент кафедры
мембранной технологии,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9,
РХТУ им. Д.И. Менделеева
Тел.: + 7 (499) 978-82-60
e-mail: membranica@7techno.com

Фарносова Елена Николаевна



27.03.2019

Подпись Фарносовой Е.Н. заверяю

Ученый секретарь
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
к.т.н.



Калинина Н.К.

Сведения об 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	Фарносова Елена Николаевна
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	05.17.18 –Мембраны и мембранная технология
Ученая степень и отрасль науки	Кандидат технических наук
Ученое звание	-
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
Подразделение	Факультет инженерной химии, кафедра мембранной технологии
Занимаемая должность	доцент
Почтовый индекс, адрес	125047, г. Москва, Миусская пл., д.9
Телефон	+ 7 (499) 978-82-60
Адрес электронной почты	membranica@7techno.com
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1.Каграманов Г. Г., Фарносова Е. Н. Научные и инженерные принципы разработки мембранных систем разделения газов // Теоретические основы химической технологии. — 2017. — Т. 51, № 1. — С. 43–50.</p> <p>2.Кagramanov G. G., Storozhuk I. P., Farnosova E. N. Vapour and acid components separation from gases by membranes development // Journal of Physics: Conference Series. — 2016. — Vol. 751. — P. 1–4.</p> <p>3.Шитова В. О., Фарносова Е. Н., Каграманов Г. Г. Мембранные методы разделения органических кислот // Химическая промышленность сегодня. — 2016. — Т. 4. — С. 39–46.</p> <p>4.Садреева Д. Р., Лин М. М., Фарносова Е. Н. Очистка сточных вод от тяжелых металлов методом нанофльтрации // Успехи в химии и химической технологии. — 2015. — Т. 29, № 2 (161). — С. 116–118.</p> <p>5. Голованева Н. В., Каграманов Г. Г., Фарносова Е. Н. Нанофльтрационная очистка воды от</p>

	<p>солей жесткости // Вода: химия и экология. — 2014. — № 5. — С. 36–41.</p> <p>6. Голованева Н. В., Каграманов Г. Г., Фарносова Е. Н. Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики нанофильтрации. Часть I. Механизм мембранного разделения в процессе нанофильтрации // Химическая промышленность сегодня. — 2014. — № 1. — С. 47–52.</p>
--	--

Доцент кафедры мембранной технологии
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
к.т.н.



Фарносова Е.Н.