

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.021.02

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от «18» апреля 2019 г. протокол № 21

О присуждении Черновой Екатерине Александровне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Массоперенос паров и постоянных газов в пространственно-ограниченных системах на основе оксида графена и микропористых полимеров» по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 05.17.18 – мембраны и мембранная технология принята к защите 14 февраля 2019 года, протокол № 19 заседания диссертационного совета Д 002.021.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), (119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31), приказ о создании диссертационного совета № 105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Чернова Екатерина Александровна, 1987 года рождения, в 2009 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Курганский государственный университет» по специальности «Химия». С 2009 по 2012 год Чернова Е.А. обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Курганский государственный университет» и завершила обучение по специальности 02.00.04 – физическая химия. В 2015 г. окончила магистратуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по

специальности «Химия». С 2015 года работает в МГУ им. М.В. Ломоносова в должности инженера на кафедре наноматериалов Факультета наук о материалах. Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» на кафедре наноматериалов Факультета наук о материалах.

Научные руководители – Лукашин Алексей Викторович, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор; Елисеев Андрей Анатольевич, кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Альмяшева Оксана Владимировна, доктор химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела, доцент по специальности 02.00.04 физическая химия, заведующая кафедрой физической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»),

Фарносова Елена Николаевна, кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева».

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН), в своем положительном заключении, составленном и подписанном доктором химических наук, профессором, руководителем группы специальных материалов Отдела функциональных материалов для химических источников энергии Добровольским Юрием Анатольевичем и утвержденном на заседании Семинара Отдела функциональных материалов для химических источников энергии ИПХФ РАН (протокол № 3 от 11 марта 2019 г.) указала, что диссертационная

работа Черновой Екатерины Александровны является самостоятельно выполненной завершенной научно-квалификационной работой, которая полностью соответствует п. 9 и п. 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» № 842 от 24.09.2013 и отвечает паспортам специальностей 02.00.04 – физическая химия и 05.17.18 – мембраны и мембранная технология.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован профилем их специализации, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также возможностью объективной оценки всех аспектов диссертационной работы. На автореферат поступило 5 положительных отзывов от следующих лиц и организаций:

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»** (д.х.н., профессор кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов» Трофимов Евгений Алексеевич) – По тексту автореферата имеются следующие вопросы: 1. Вопрос о влиянии двухстадийного анодирования на упорядочение каналов анодного оксида алюминия, а также о выборе напряжения анодирования; 2. Вопрос о преимуществе использования водно-метанольной смеси в качестве дисперсионной среды для суспензий оксида графена при формировании композиционных мембран; 3. Вопрос о преимуществе выбора подложек на основе анодного оксида алюминия в качестве носителей для селективных слоев композиционных мембран.

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук»** (к. физ-мат. н., старший научный сотрудник, отдел физики и химии поверхности лаборатории атомной структуры и анализа поверхности Валеев Ришат Галеевич) - по тексту автореферата имеются некоторые замечания. Из грамматических, например,

излишне проставленные запятыя. Также автором использованы некоторые «жаргонизмы», такие как слово «суппорт», которое вполне можно было заменить на слово «подложка». К полученным научным результатам замечаний нет.

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»** (д. х. н., доцент, ведущий научный сотрудник кафедры физической химии Савилов Сергей Вячеславович) – 1. Замечание по использованию в работе англоязычных терминов, имеющих адекватные русские эквиваленты, например, "суппорты", 2. Отсутствие в автореферате хотя бы краткого описания условий проведения измерений. 3. Вопрос о предельной продолжительности службы мембран, особенно в условиях повышенной влажности и вариациях температуры.

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»** (к.х.н., старший научный сотрудник кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов», Жеребцов Дмитрий Анатольевич) – замечаний нет.

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук** (к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории функциональной керамики № 31, Кульбакин Игорь Валерьевич) По автореферату имеются некоторые вопросы: 1. Исследовалась ли долговечность газотранспортных характеристик композиционных мембран, модифицированных оксидом графена; 2. На рис. 5б представлена тенденция снижения селективности  $\alpha$  ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ) композиционной мембраны, модифицированной микропористым полимером. В каких временных интервалах фиксировались данные значения селективности и наблюдается ли аналогичная тенденция для мембраны сравнения на основе микропористого полимера?

В поступивших отзывах отмечена актуальность, новизна и практическая значимость результатов диссертационной работы. Отмечен высокий научный уровень проведенных исследований. Во всех поступивших отзывах отмечен частный характер замечаний, который не влияет на общую положительную оценку диссертационной работы и полное соответствие диссертации действующим требованиям, предъявляемым Высшей Аттестационной Комиссией.

Соискатель имеет 8 опубликованных работ по теме диссертации, из них 4 научные статьи, опубликованные в профильных рецензируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК РФ и индексируемых в базах данных Web of Science и РИНЦ, а также 4 тезиса докладов на международных и всероссийских конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные результаты диссертационной работы:

1. **Chernova, E.** Enhanced gas separation factors of microporous polymer constrained in the channels of anodic alumina membranes / E. Chernova, D. Petukhov, O. Boytsova, A. Alentiev, P. Budd, Yu. Yampolskii, A. Eliseev // Scientific reports – 2016. – № 6. – P. 31183.
2. **Chernova, E.A.** The effect of geometric confinement on gas separation characteristics of additive poly[3-(trimethylsilyl)tricyclononene-7] / E.A. Chernova, M.A. Bermeshev, D.I. Petukhov, O.V. Boytsova, A.V. Lukashin, A.A. Eliseev // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2018. – vol. 9. - № 2. – P. 252–258.
3. **Chernova, E.A.**, Nanoscale architecture of graphene oxide membranes for improving dehumidification performance / E.A. Chernova, D.I. Petukhov, O.O. Kapitanova, O.V. Boytsova, A.V. Lukashin, A.A. Eliseev // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2018. – vol. 9. – № 5. – P. 614-621.
4. Пятков, Е.С. Подготовка нефтяного газа с использованием капиллярной конденсации в порах асимметричных мембран анодного оксида алюминия /

Е.С. Пятков, В.Н. Суртаев, Д.И. Петухов, **Е.А. Чернова**, А.В. Лукашин, К.А. Солнцев, А.А. Елисеев // Нефтяное хозяйство. – 2016. № 5. – С. 82-85.

5. **Chernova, E.A.** Gas transport across PIM-1 confined in the channels of anodic aluminum oxide / E.A. Chernova, D.I. Petukhov, A.A. Eliseev // International Conference on Membrane Processes “Permea-2016”, Prague. – 2016. – P.52.

6. Поярков, А.А. Исследование процессов массопереноса через поры нанометрового размера / А.А. Поярков, Е.С. Пятков, М.В. Берекчиян, **Е.А. Чернова**, А.В. Лукашин, В.Н. Суртаев, Д.И. Петухов, А.А. Елисеев // LI школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (ФКС-2017), Санкт Петербург. – 2017. – С.139

7. **Чернова, Е.А.** Управление проницаемостью полимерных мембран на наноуровне // тезисы докладов Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых учёных "Химическая технология функциональных наноматериалов", Москва. – 2017. - С. 285.

8. **Чернова, Е.А.** Композиционные мембраны на основе высокопроницаемых полимеров для процессов газоразделения // Сборник материалов Четвертого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Москва. – 2018. – С. 729.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **Определена** количественная взаимосвязь между параметрами микроструктуры мембран на основе оксида графена (пористость, размер частиц, межплоскостное расстояние) и газотранспортными характеристиками мембран, в том числе проницаемостью и селективностью по постоянным газам и парам воды;

- **Установлено**, что массоперенос паров воды в мембранах оксида графена реализуется по механизму капиллярной конденсации при высоких парциальных давлениях ( $P > 0,2P_0$ ). Показано, что в этих условиях массоперенос паров воды может быть описан в рамках модели вязкого

течения. Определены основные закономерности изменения проницаемости мембран оксида графена по парам воды в зависимости от относительной влажности, а также перепада парциальных и общих давлений на мембране;

- **Предложен** способ стабилизации газотранспортных характеристик мембран оксида графена в условиях перепада общего давления на мембране путем армирования пространственной структуры селективных слоев при помощи нанолент оксида графена;

- **Измерены** значения газопроницаемости и идеальной селективности композиционных мембран на основе микропористых полимеров (полимер с внутренней микропористостью (PIM-1), поли[3-(триметилсилил)трициклононен-7] (PTCN-Si)), пространственно-ограниченных в каналах жестких матриц анодного оксида алюминия с диаметром каналов от 20 до 80 нм по постоянным и конденсирующимся газам.

- **Определены** 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.

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

1. Методика формирования мембран на основе оксида графена, предложенная в данной работе, позволяет получать высокоселективные покрытия толщиной 50-110 нм с контролируемой пористостью (10-70%) за счет варьирования морфологии и размера частиц оксида графена. Полученные селективные покрытия могут быть использованы в процессах химической технологии для осушения газовых смесей.

2. Закономерности массопереноса газов и паров через композиционные мембраны на основе оксида графена, полученные в данной работе, могут быть использованы для разработки высокоэффективных мембран для процессов осушения газовых смесей по воде, а также для одновременного осушения и удаления кислых компонентов из газовых смесей. Показано, что в промышленных условиях проводить разделение на мембранах следует при максимально высоком парциальном давлении паров воды со стороны пермеата и при минимальном перепаде общего давления на мембране с целью сохранения пространственной структуры оксида графена. Достигнутые в работе значения удельного потока паров воды через мембрану (более 103 л/(м<sup>2</sup>·ч)), при селективности газоразделения по паре H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>, равной 13000 позволяют реализовать энергоэффективное и коммерчески оправданное осушение газов за счет снижения капитальных вложений.

3. Композиционные мембраны на основе смеси нанолитов и нанолент оксида графена проявляют высокую устойчивость к действию перепадов давления, и могут быть применимы для осушения газов при повышенных давлениях в процессах химической технологии.

4. Закономерности массопереноса газов и паров в высокопроницаемых полимерах в условиях геометрического ограничения, могут быть использованы для создания мембран нового поколения для разделения газовых смесей, содержащих конденсирующиеся и постоянные газы. Данные результаты также представляют фундаментальную значимость для объяснения механизмов массопереноса в композиционных мембранах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– для экспериментальных работ:

1) Формирование композиционных мембран на основе оксида графена, а также микропористых полимеров выполнено с применением оптимизированных и воспроизводимых методик, что дает возможность независимой проверки и подтверждения полученных в работе результатов.



2) Исследование микроструктуры и функциональных свойств композиционных мембран проведено с использованием современных аналитических методов, включая растровую электронную микроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния, малоугловое рассеяние синхротронного излучения. Экспериментальные работы выполнены с использованием современного высокоточного оборудования.

3) Корректность и достоверность интерпретации полученных результатов обусловлена использованием методик статистической обработки данных с использованием современных версий компьютерных программ.

4) Экспериментальные результаты, полученные в рамках диссертационной работы, согласуются с достоверными литературными данными мирового уровня, в случае, когда сравнение допустимо и возможно.

**Личный вклад диссертанта** заключается в постановке целей и задач исследования, разработке и оптимизации методик формирования образцов, измерении газотранспортных характеристик образцов, обработке, анализе и интерпретации результатов, а также в подготовке научных статей к публикации.

Диссертация Черновой Е.А. охватывает ключевые вопросы поставленной научной задачи и полностью соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается обоснованной и логичной постановкой целей и задач исследования, ясным, последовательным и структурированным изложением материала, целостностью, завершенностью и обоснованностью сформулированных выводов.

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

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация Черновой Е.А. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача, связанная с разработкой новых композиционных мембранных материалов на основе оксида графена и микропористых полимеров для извлечения конденсирующихся компонентов из газовых смесей и установлением механизмов массопереноса в пространственно-ограниченных системах.

Диссертационная работа Екатерины Александровны Черновой соответствует критериям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор является высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 05.17.18 – мембраны и мембранная технология.

На заседании «18» апреля 2019 года диссертационный совет принял решение присудить Черновой Екатерине Александровне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 10 докторов наук по специальности

02.00.04 – физическая химия и 3 доктора наук по специальности 05.17.18 – мембраны и мембранная технология, участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 22 , против 0 , недействительных бюллетеней 0 (протокол заседания счетной комиссии № 21а от 18.04.2019).

Председатель диссертационного совета,  
д.х.н., чл.-корр. РАН

  
Иванов Владимир Константинович

Ученый секретарь диссертационного совета,  
к.х.н.

  
Рюмин Михаил Александрович

«18» апреля 2019 г.