

УТВЕРЖДАЮ:  
зам. декана факультета наук о материалах МГУ  
имени М.В. Ломоносова,  
д.т.н., профессор  
А.В. Лукашин  
«20» ноября 2018 г.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Диссертация «МАССОПЕРЕНОС ПАРОВ И ПОСТОЯННЫХ ГАЗОВ В ПРОСТРАНСТВЕННО-ОГРАНИЧЕННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И МИКРОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ» выполнена на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

В период подготовки диссертации, соискатель Чернова Екатерина Александровна работала в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» (факультет наук о материалах, кафедра наноматериалов, инженер).

Чернова Е.А. в 2009 г. окончила Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Курганский государственный университет» по специальности «Химия». В 2015 г. окончила магистратуру Государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» по специальности «Химия».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов по философии, английскому языку и физической химии выдано в 2010 г. Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Курганский государственный университет». Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов по специальности «Мембраны и мембранная технология» выдано в 2016 г Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева».

Научные руководители – доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН Лукашин Алексей Викторович и кандидат химических наук, доцент Елисеев Андрей Анатольевич, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», факультет наук о материалах, кафедра наноматериалов.

По итогам обсуждения диссертационной работы принято следующее заключение:

#### **Выписка из протокола №46**

Заседания кафедры наноматериалов от 20 ноября 2018 года

ПРИСУТСТВОВАЛИ: (д.х.н. Лукашин А.В., к.х.н. Елисеев А.А., к.х.н. Напольский К.С., д.х.н. Шляхтин О.А. к.х.н. Петухов Д.И., к.х.н. Григорьева А.В., д.х.н. Гудилин Е.А., к.х.н. Васильев Р.Б., к.х.н. Колесник И.В., к.х.н. Семенова А.А., к.х.н. Поляков А.Ю.)

Всего 11 человек, из них 3 доктора наук

СЛУШАЛИ: доклад Е.А. Черновой на тему «МАССОПЕРЕНОС ПАРОВ И ПОСТОЯННЫХ ГАЗОВ В ПРОСТРАНСТВЕННО-ОГРАНИЧЕННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И МИКРОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ»

В обсуждении доклада приняли участие: к.х.н. Напольский К.С., д.х.н. Шляхтин О.А., к.х.н. Петухов Д.И., д.х.н. Гудилин Е.А.

По докладу были заданы следующие вопросы:

1. к.х.н. Напольский К.С.:

Как рассчитывали пористость селективных покрытий на основе оксида графена?

2. к.х.н. Петухов Д.И.:

Как определяли размер наночастиц и нанолент оксида графена? В чем принципиальное влияние морфологии и размера частиц оксида графена на микроструктуру селективных покрытий?

3. д.х.н. Гудилин Е.А.:

Насколько устойчивы во времени мембраны на основе оксида графена?

4. д.х.н. Шляхтин О.А.:

Почему использовали именно полимер со внутренней микропористостью для исследования влияния геометрического ограничения на массоперенос в пространственно-ограниченных полимерах?

5. к.х.н. Напольский К.С.:

Какие рекомендации можно дать по разделению газовых смесей на мембранах с пространственно-ограниченными полимерами?

На все представленные вопросы были даны исчерпывающие ответы.

#### ОЦЕНКА ВЫПОЛНЕННОЙ СОИСКАТЕЛЕМ РАБОТЫ:

Диссертационная работа Е.А. Черновой посвящена исследованию возможностей использования композиционных мембран на основе оксида графена и микропористых полимеров для осушения газовых смесей, что является весьма актуальным в настоящее время. Работа соискателя построена из двух блоков: первый блок посвящен исследованию взаимосвязи микроструктуры и газотранспортных свойств композиционных мембран на основе оксида графена и анодного оксида алюминия, установлены закономерности массопереноса паров воды в оксиде графена при варьируемом перепаде парциального давления компонента, а также под действием перепада общего давления (одноосное нагружение). Даны рекомендации по использованию мембран на основе оксида графена в технологических процессах осушения газовых смесей. Второй блок работы направлен на исследование микроструктуры и газотранспортных характеристик композиционных мембран на основе микропористых полимеров, пространственно-ограниченных в каналах анодного оксида алюминия, а также на установление взаимосвязи между характеристиками полимеров (сегмент Куна, химическая природа полимера) и их проницаемостью в условиях пространственного ограничения. Особое внимание уделено применению пространственно-ограниченных полимеров для извлечения конденсирующихся компонентов из газовых смесей. Тема диссертационной работы является актуальной вследствие высокой востребованности процессов осушения газов в технологических процессах на предприятиях электроники, химической и пищевой промышленности, а также для подготовки природного и попутного нефтяного газа к трубопроводному транспорту.

Научная новизна работы:

1. 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.
2. 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.

3. 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.
4. 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.
5. 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.

Практическая значимость работы:

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  $10^3$  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 нанолентов 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.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработаны физико-химические основы метода формирования тонких (толщиной 50-110 нм) высокоселективных слоев на основе оксида графена с контролируемой микроструктурой, пористостью и газопроницаемостью путем нанесения водно-метанольных суспензий наночастиц и нанолент оксида графена на суппорты анодного оксида алюминия. С помощью предложенного подхода сформированы мембраны, обладающие проницаемостью по парам воды до  $10^5$  л/(м<sup>2</sup>·бар·ч) при селективности разделения пары H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>, равной 13000.

2. Установлены основные закономерности массопереноса постоянных и конденсирующихся газов через композиционные мембраны на основе селективных слоев оксида графена. Показано, что проницаемость мембран уменьшается в ряду: H<sub>2</sub>O >> CH<sub>4</sub> > H<sub>2</sub>S > O<sub>2</sub> ~ N<sub>2</sub> > CO<sub>2</sub> > C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, независимо от морфологии и размера частиц оксида графена. При этом, массоперенос постоянных газов подчиняется закону Кнудсеновской диффузии, а массоперенос паров воды через селективные слои оксида графена осуществляется по механизму капиллярной конденсации. Показано, что наряду с транспортом газов по диффузионным каналам между слоями оксида графена, вклад в проницаемость воды вносит массоперенос через дефекты в наночастицах оксида графена. Впервые установлено, что массоперенос паров воды через мембраны оксида графена определяется парциальным давлением как со стороны сырьевого потока, так и со стороны пермеата, а также общим перепадом давления на мембране. Установлено, что данный эффект связан с изменением межплоскостного расстояния оксида графена и соответствующим изменением ширины диффузионных щелей в условиях изменяемой влажности. При этом, проницаемость мембран по воде при высоких парциальных давлениях ( $P > 0,2P_0$ ) может быть рассчитана в рамках модели вязкого течения (течение Пуазейля), а снижение проницаемости мембран по воде при наличии перепада общего давления объясняется уменьшением межплоскостного расстояния под действием механических напряжений.

3. Установлено, что армирование пространственной структуры селективных покрытий на основе нанолентов оксида графена путем внедрения нанолент оксида графена, позволяет повысить устойчивость композиционных мембран к перепадам давления за счет создания гибких несжимаемых каналов, препятствующих сужению диффузионных путей в селективных покрытиях. Необратимая потеря проницаемости композиционных мембран, содержащих наноленты оксида графена (5-15%), после нагружения не превышает 10%/атм.

4. Впервые сформированы композиционные мембраны на основе микропористых полимеров (полимер с внутренней микропористостью PIM-1, а также поли[3-(триметилсилил)трициклононена-7] (PTCN-Si)), пространственно-ограниченных в каналах анодного оксида алюминия диаметром 20-80 нм. Методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения установлено, что на интерфейсе «анодный оксид-полимер» формируется адсорбционный слой с пониженной локальной сегментальной подвижностью. Данный адсорбционный слой является лимитирующим в процессе диффузии газов через полученные композиционные мембраны. Установлено, что геометрическое ограничение существенно ограничивает массоперенос постоянных газов через полимер. При этом, проницаемость по конденсирующимся компонентам снижается несущественно за счет высокой сорбции данных компонентов в полимере, что приводит к резкому повышению идеальной селективности мембран. Максимальное значение идеальной селективности  $C_4H_{10}/CH_4$  составляет 1400 для композиционных мембран с диаметром каналов суппорта 21 нм, при идеальной селективности  $C_4H_{10}/CH_4$  для объемных мембран PIM-1, равной 62.

5. Установлено, что газотранспортные характеристики полимера в условиях геометрического ограничения определяются химической природой полимера и размером подвижных сегментов макромолекул (сегментом Куна). При этом, адсорбция полимера на поверхности каналов жесткой матрицы приводит к снижению сегментальной подвижности в адсорбционном слое и снижает проницаемость полимера по постоянным газам. Установлено, что селективность разделения газовых смесей на композиционных мембранах определяется коэффициентами диффузии компонентов смеси, которые зависят от степени сегментальной подвижности пространственно-ограниченных макромолекул.

Работа проведена на базе кафедры наноматериалов Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы» (Номер соглашения 14.604.21.0177, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60417X0177), Российского фонда фундаментальных исследований (грант

№16-29-05285-офи\_м), а также Программы развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Исследование полученных в работе мембран проводили с использованием широкого круга взаимодополняющих аналитических методов, направленных на изучение особенностей микроструктуры и однородности селективных слоев композиционных мембран (растровая электронная микроскопия (РЭМ), спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, метод малоуглового рассеяния синхротронного излучения, метод рефлектометрии на синхротронном источнике, спектроскопия люминесценции и оптическая спектроскопия), а также функциональных свойств композиционных мембран (измерение газопроницаемости по индивидуальным газам и газовым смесям в условиях различного компонентного состава сырьевого потока, а также при перепадах давления; метод газовой хроматографии и пьезоэлектрического микровзвешивания для измерения сорбционных характеристик полученных мембран по отношению к постоянным газам и парам). Полученные автором результаты являются воспроизводимыми и достоверными.

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которую можно считать новым научным достижением в области синтеза и исследования новых наноструктурированных мембранных материалов.

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

По актуальности темы, достоверности экспериментальных данных, научной новизне и практической значимости полученных результатов диссертация Черновой Е.А. в полной мере отвечает критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Основные результаты диссертации опубликованы в 4 научных статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК, а также в 4 тезисах докладов на научных конференциях:

1. **Chernova E.**, Petukhov D., Boytsova O., Alentiev A., Budd P., Yampolskii Yu, Eliseev A. Enhanced gas separation factors of microporous polymer constrained in the channels of anodic alumina membranes // Scientific reports № 6, P. 31183, 2016
2. **Chernova E.A.**, Bermeshev M.A., Petukhov D.I., Boytsova O.V., Lukashin A.V., Eliseev A.A. The effect of geometric confinement on gas separation characteristics of additive poly[3-(trimethylsilyl)tricyclononene-7]//NANOSYSTEMS: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS, 9 (2), P. 252–258, 2018.
3. **Chernova E.A.**, Petukhov D.I., Kapitanova O. O., Boytsova O.V., Lukashin A.V., Eliseev A.A. Nanoscale architecture of graphene oxide membranes for improving dehumidification performance//NANOSYSTEMS: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS, №9 (5), P. 614-621, 2018.
4. Пятков Е.С., Суртаев В.Н., Петухов Д.И., **Чернова Е.А.**, Лукашин А.В., Солнцев К.А., Елисеев А.А. Подготовка нефтяного газа с использованием капиллярной конденсации в порах асимметричных мембран анодного оксида алюминия // Нефтяное хозяйство, 2016, № 5, с. 82-85.
5. **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.
6. Поярков А.А. Исследование процессов массопереноса через поры нанометрового размера / Поярков А.А., Пятков Е.С., Берекчян М.В., **Чернова Е.А.**, Лукашин А.В., Суртаев В.Н., Петухов Д.И., Елисеев А.А. LI школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (ФКС-2017), Санкт Петербург, Россия, 11-16 марта 2017- С.139
7. **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.
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. – стр. 729.

В публикациях рассмотрены основные вопросы и экспериментальные результаты, входящие в диссертационную работу, и они полностью отражают содержание диссертации. Ценность опубликованных работ связана с развитием актуального направления по исследованию возможности использования композиционных мембран на основе оксида графена и микропористых полимеров для осушения газовых смесей.

Кафедра рекомендует утвердить в качестве оппонентов настоящей диссертационной работы:

д.х.н., доцента, заведующего кафедрой физической химии Альмяшеву Оксану Владимировну, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина).

к.т.н., доцента Фарносову Елену Николаевну, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева».

Рекомендовать в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской Академии Наук (г. Черноголовка).

#### ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертация Черновой Екатерины Александровны «МАССОПЕРЕНОС ПАРОВ И ПОСТОЯННЫХ ГАЗОВ В ПРОСТРАНСТВЕННО-ОГРАНИЧЕННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И МИКРОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 05.17.18 – мембраны и мембранная технология, полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями на 2017 год), соответствует паспортам специальностей 02.00.04 – физическая химия и 05.17.18 – мембраны и мембранная технология и рекомендуется к защите в Диссертационном совете Д 002.021.02

Личный вклад автора в диссертационную работу включает в себя постановку цели и задач исследования, разработку и оптимизацию методик формирования образцов, измерение газотранспортных характеристик образцов, а также обработку, анализ и интерпретацию результатов, и подготовку научных статей к публикации.

Заключение принято на заседании кафедры наноматериалов факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Присутствовало на заседании 11 чел. Результаты голосования: «за» – 11 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел., протокол № 46 от «20» ноября 2018 г.



Гудилин Е.А., д.х.н., чл.-корр. РАН, заведующий кафедрой Факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».