


УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Институт проблем химической физики РАН

д.х.н., профессор

 Бадамшина Э.Р.

"16" марта 2019 года



### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Черновой Екатерины Александровны на тему «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 темы диссертации

В настоящее время очистка газов и газовых смесей от конденсирующихся компонентов (пары воды, тяжелые углеводороды фракций C3+) является актуальной задачей в различных отраслях промышленности. В частности, в нефтегазовой сфере возникает необходимость в извлечении тяжелых углеводородов и паров воды из потоков природного и попутного нефтяного газов для обеспечения высокого качества и безопасности, а также для удовлетворения экологических требований; с другой стороны, в медицине, пищевой промышленности, приборостроении и нанотехнологиях также предъявляются высокие требования к чистоте и уровню влажности газов и газовых смесей. Для решения задачи извлечения конденсирующихся компонентов из газовых смесей достаточно перспективной является мембранная технология. В настоящее время, традиционными мембранными материалами являются полимеры (полидиметилсилоксан, полисульфон и т.д.), которые характеризуются рядом недостатков: склонность к пластификации и потере селективности под действием конденсирующихся компонентов, физическое старение, сопровождающееся существенным снижением проницаемости и селективности по целевому компоненту и т.д. Соответственно, с одной стороны, возникает необходимость в новых подходах, направленных на улучшение качества полимерных мембран, с другой стороны – требуется разработка принципиально новых мембранных материалов, в частности на основе неорганических компонентов.

**Актуальность** диссертационной работы Е.А. Черновой обусловлена необходимостью создания новых композиционных мембран с улучшенной микроструктурой и газотранспортными характеристиками для извлечения конденсирующихся компонентов из газовых смесей. В рамках диссертационной работы получены композиционные мембраны на основе систем «оксид графена-анодный оксид алюминия» и «микропористый полимер-анодный оксид алюминия», исследованы их газотранспортные свойства.

### **Структура и содержание диссертации**

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

**Целью** данной 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* автор работы обосновывает актуальность темы диссертации, формулирует цель и задачи работы, приводит научную новизну, положения, выносимые на защиту, и практическую значимость диссертационной работы.

**Обзор литературы** содержит четыре раздела. В первом разделе рассмотрены ключевые механизмы массопереноса в пористых и непористых мембранных материалах. Во втором разделе представлены методы получения и особенности микроструктуры оксида графена, а также мембранных материалов на его основе. Детально проанализированы вопросы о влиянии метода формирования мембран на их газотранспортные свойства, взаимосвязи характеристик межслоевого пространства в мембранах с их проницаемостью по воде, а также стабильности мембран в условиях перепадов давления. В третьем разделе рассмотрена микроструктура и газотранспортные характеристики микропористых полимеров с термодинамической селективностью, проанализировано влияние условий пространственного ограничения на микроструктуру и физико-химические характеристики полимеров. В четвертом разделе представлена микроструктура и газотранспортные свойства пленок пористого анодного оксида алюминия, рассмотрена возможность их применения в качестве подложек для композиционных мембран. По результатам анализа литературных данных выявлены ключевые нерешенные задачи в исследуемой области, поставлена цель и задачи диссертационной работы.

**В экспериментальной части** детально описаны методы получения оксида графена и

формирования композиционных мембран на основе систем «оксид графена-анодный оксид алюминия» и «микропористый полимер-анодный оксид алюминия», а также методов анализа микроструктуры и функциональных характеристик полученных образцов. Достаточно подробно описаны лабораторные установки для исследования процессов массопереноса газов и газовых смесей в полученных мембранах, представлены техники проведения мембранных экспериментов и методики обработки полученных экспериментальных данных.

*В главе «результаты и обсуждение»* на высоком научном уровне обсуждаются результаты, полученные в рамках диссертационной работы.

Представлены характеристики микроструктуры и газотранспортные свойства мембран анодного оксида алюминия, используемых в качестве подложек для композиционных мембран. Детально обсуждаются особенности микроструктуры композиционных мембран на основе оксида графена (морфология, текстура, пористость и толщина селективных покрытий, степень окисления и межслоевое расстояние в оксиде графена), газотранспортные характеристики мембран, а также динамика проницаемости мембран в условиях перепадов давления. Установлена количественная взаимосвязь между параметрами микроструктуры композиционных мембран и их проницаемостью по воде и неконденсирующимся газам. Выявлено, что массоперенос паров воды через мембраны оксида графена осуществляется по механизму капиллярной конденсации. Достигнуты достаточно высокие значения селективности композиционных мембран по воде: максимально достигнутое значение селективности  $H_2O/N_2$  составляет  $\sim 13000$  при проницаемости по воде порядка  $10^5$  л/(м<sup>2</sup>·бар·ч) и влажности сырьевого потока 80%, что является ценным результатом для возможных практических применений полученных мембран. Особенно следует отметить результаты по устойчивости композиционных мембран на основе оксида графена при перепадах давления: показано, что при выдерживании композиционных мембран при давлении 2 бар, происходит необратимое снижение проницаемости мембран до уровня 35% от исходного значения проницаемости, что связано с деинтеркаляцией молекул воды из межслоевого пространства мембран под действием перепада давления. Предложена схема армирования композиционных мембран путем внедрения нанолент оксида графена между нанолитами оксида графена. Показано, что в этом случае удастся снизить необратимое снижение проницаемости мембран вплоть до 10% от исходных значений проницаемости. Полученные результаты представляют особую ценность для дизайна мембранных материалов в условиях повышенных давлений. В работе детально обсуждается микроструктура и газотранспортные характеристики композиционных мембран на основе микропористых полимеров (полимер с внутренней микропористостью (PIM-1), поли[3-(триметилсилил)трициклононен-7] (PTCN-Si), полидиметилсилоксан (PDMS)), пространственно-ограниченных в каналах анодного

оксида алюминия с варьируемым диаметром каналов. Показано, что пространственное ограничение значительно снижает проницаемость полимеров по неконденсирующимся газам, за счет уменьшения сегментальной подвижности полимерных цепей в адсорбционном слое на стенках пор анодного оксида алюминия. При этом, проницаемость по конденсирующимся компонентам существенно не изменяется за счет высокой растворимости данных компонентов в полимере. В работе установлено, что степень пространственного ограничения возрастает с уменьшением диаметра каналов анодного оксида алюминия. В результате достигнуты достаточно высокие значения идеальной селективности мембран. В частности, для композиционных мембран на основе полимера с внутренней микропористостью PIM-1 с диаметром каналов подложки ~21 нм идеальная селективность по паре  $C_4H_{10}/CH_4$  достигает 1400, в то время как идеальная селективность  $C_4H_{10}/CH_4$  для объемных мембран PIM-1 составляет 62. Сравнение газотранспортных характеристик композиционных мембран на основе полимеров различной природы показало, что адсорбция полимера на поверхности каналов матрицы и размер подвижных сегментов (сегментов Куна) являются ключевыми факторами, определяющими газотранспортные характеристики полимера в условиях геометрического ограничения. Предложена модель, объясняющая газотранспортные характеристики пространственно-ограниченных полимеров, основанная на снижении сегментальной подвижности макромолекул в приповерхностном адсорбционном слое, толщина которого пропорциональна размеру сегмента Куна макромолекул.

*В заключении* приведены основные выводы по результатам, полученным в рамках выполнения диссертационной работы. Все полученные результаты являются новыми и представляют значительный научно-практический интерес, а выводы по диссертации являются научно доказанными и обоснованными.

Следует отметить **научную новизну** результатов диссертационной работы Е.А. Черновой, которая четко сформулирована и не вызывает сомнений. В работе определена количественная взаимосвязь между параметрами микроструктуры мембран на основе оксида графена и их газотранспортными характеристиками. Установлены закономерности изменения проницаемости мембран оксида графена по парам воды в зависимости от относительной влажности и перепадов парциальных и общих давлений на мембране. Предложена схема армирования мембран оксида графена нанолентами оксида графена для достижения повышенной устойчивости к перепадам давления. Определены особенности формирования композиционных мембран на основе микропористых полимеров, пространственно-ограниченных в каналах жесткой матрицы анодного оксида алюминия и измерены значения газопроницаемости и идеальной селективности полученных мембран. Предложена модель, объясняющая газотранспортные характеристики пространственно-

ограниченных полимеров в жесткой матрице. Полученные результаты важны как для фундаментальной науки, так и для прикладных исследований.

Результаты, полученные в данной работе, несомненно, представляют достаточно высокий **практический** интерес. В частности, в работе предложена методика формирования высокоселективных покрытий на основе оксида графена с контролируемой пористостью (10-70%) за счет варьирования морфологии и размера частиц оксида графена, что может быть использовано в процессах химической технологии, в частности, для осушения газовых смесей. Основные закономерности массопереноса газов и газовых смесей через композиционные мембраны на основе оксида графена, установленные в данной диссертационной работе, могут быть использованы для разработки мембран не только для осушения газовых смесей по воде, но и для одновременного осушения газовых смесей и извлечения из них кислых компонентов. Схема армирования мембран оксида графена нанолентами оксида графена, предложенная в работе, позволяет формировать композиционные мембраны с повышенной устойчивостью к перепадам давления, что важно для применений мембран при повышенных давлениях в процессах химической технологии. Кроме того, ключевые закономерности массопереноса газов и паров в микропористых полимерах в условиях геометрического ограничения, могут быть использованы для создания высокоэффективных мембран для извлечения конденсирующихся компонентов из газовых смесей.

**Достоверность результатов**, полученных в диссертационной работе, обеспечена проведением комплексных исследований образцов с использованием достаточно широкого спектра современных взаимодополняющих физико-химических методов диагностики и статистической обработки, а также сопоставлением экспериментальных данных с результатами аналогичных исследований на мировом уровне.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания**:

1. Вывод номер 2 диссертационной работы содержит утверждения:
  - а) «...транспорт паров воды (в композиционных мембранах на основе оксида графена) реализуется по механизму капиллярной конденсации». Этот факт, учитывая гидрофильность оксида графена, представляется более-менее очевидным. б) Также вполне очевидно, что проницаемость по отношению к парам воды «определяется перепадом парциального давления паров воды на мембране». Есть ли у автора основания включать эти утверждения в защищаемые выводы?
2. Изучалась ли зависимость проницаемости по парам воды от толщины мембран на основе оксида графена? Из приведённых данных это не ясно, поскольку мембраны с

бóльшей толщиной на основе нанолент оксида графена (окисленных нанотрубок) имеют также значительно большую пористость.

3. В диссертации автор использует достаточно большое количество профессиональных жаргонизмов, не всегда со значением, точно понятным широкой аудитории, например, «постоянные газы», «суппорт».

Указанные недостатки не имеют принципиального характера и не снижают в целом высокую оценку работы. По совокупности проведенных работ, диссертация 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.

Полученные результаты могут быть использованы в научных учреждениях РАН: ИНХС им. А.В. Топчиева, Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова; в учебных заведениях: НГТУ им. Р.Е. Алексева, РГУ нефти и газа им. Губкина, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МГУТХТ им. М.В. Ломоносова, а также в прикладных организациях: ЗАО НТЦ «Владипор», ПАО НК Роснефть и др.

Материалы диссертации опубликованы в 8 работах, в том числе в 4 статьях, рецензируемых в журналах, входящих в Перечень ВАК РФ и индексируемых в базе Web of Science, а также в 4 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Диссертация Черновой Екатерины Александровны является самостоятельно выполненной завершенной научно-квалификационной работой, отвечающей требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – Физическая химия и 05.17.18 – Мембраны и

мембранная технология, и полностью соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении учёных степеней ВАК, утверждённого Приказом Минобрнауки №842 от 24.09.2013 г., а её автор, Чернова Екатерина Александровна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия и 05.17.18 – мембраны и мембранная технология.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и единогласно принят на заседании Семинара Отдела функциональных материалов для химических источников энергии ИПХФ РАН (протокол № 3 от 11 марта 2019 г.)

Руководитель группы специальных материалов  
отдела функциональных материалов для химических источников энергии  
Института проблем химической физики РАН  
д.х.н., профессор



Добровольский Юрий Анатольевич

26.03.19

142432, Московская область, г.Черноголовка, проспект академика Семенова, д.1, корп. 2/7  
E-mail: dobr@icp.ac.ru, Тел. 8(49652) 2-16-57

Подпись Добровольского Ю.А. удостоверяю  
Ученый секретарь ИПХФ РАН  
Доктор химических наук




Б.Л. Психа

### Сведения о ведущей организации

по диссертационной работе Черновой Екатерины Александровны на тему «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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБУН ИПХФ РАН
Почтовый индекс, адрес организации	142432, Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1
Веб-сайт	<a href="https://www.icp.ac.ru">https://www.icp.ac.ru</a>
Телефон	+7 (495)993-57-07
Адрес электронной почты	dobr@icp.ac.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Abdrashitov E.F., Kritskaya D.A., Bokun V.C., Ponomarev A.N., Novikova K.S., Sanginov E.A., Dobrovolsky Yu. A. Synthesis and properties of stretched polytetrafluoroethylene-sulfonated polystyrene nanocomposite membranes // Solid State Ionics. 2016. – V. 286. – P. 135–140</p> <p>2. Gerasimova E.V., Safronova E. Yu., Ukshe A.E., Dobrovolsky Yu.A., Yaroslavtsev A.B. Electrocatalytic and transport properties of hybrid Nafion® membranes doped with silica and cesium acid salt of phosphotungstic acid in hydrogen fuel cells // Chemical Engineering Journal. 2016. – V. 305. – P. 121-128</p> <p>3. Shul'ga Yu. M., Kabachkov E. N., Baskakov S. A., Baskakova Yu. V. Doping Graphene Oxide Aerogel with Nitrogen during Reduction with Hydrazine and Low Temperature Air Annealing // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2019. – V. 93. – No. 1. – P. 137–141.</p> <p>4. Vasilets V.N., Baskakov S. A., Kabachkov E. N., Savenkov G.N., Shul'ga Yu. M. Changes in the composition and properties of graphene oxide films under monochromatic vacuum UV radiation // High Energy Chemistry. 2018. – V. 52. – No 1. – P.14-18.</p>

Зам.директора ИПХФ РАН



Бадамшина Э.Р.

«26» марта 2019 г.

М.П.