

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание учёной степени
кандидата химических наук Гурьянова Константина Евгеньевича
на тему: «Влияние химического состава оксида графена на микро-
структуру и транспортные свойствам мембран на его основе»
по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Диссертационная работа Гурьянова К.Е. посвящена исследованию газотранспортных характеристик мембран на основе оксида графена в процессах газоразделения и опреснения морской воды. Оксид графена, на сегодняшний день рассматривается в качестве одно из наиболее перспективных переносчиков молекул воды, однако, данный материал, обладает существенным недостатком, заключающемся в изменении его структуру при адсорбции молекул воды (набухании). Поскольку эффективность процесса разделения во многом определяется как химическим составом, так и микроструктурой мембран, для направленного синтеза мембран на основе оксида графена с заданными свойствами требуется понимание фундаментальных механизмов массопереноса вещества через селективный слой. Это предполагает понимание структуры селективного слоя (межплоскостное расстояние, ориентация листов друг относительно друга) непосредственно в процессе эксплуатации, чему не уделяется должного внимания в многочисленных работах, посвященных использованию оксида графена в качестве мембранного материала. В диссертационной работе Гурьянова К.Е. исследована структура мембран оксида графена непосредственно в процессах эксплуатации. Представлена возможность управления транспортными характеристиками мембран путём изменения как химического состава оксида графена, так и упорядоченности структуры в зависимости от методов формирования селективного слоя и его модификации при помощи углеродных наночастиц или катионов металлов.

В качестве основной *новизны* работы можно отметить установление корреляций между проницаемостью паров воды и межплоскостным расстоянием

в оксиде графена в зависимости от активности воды и низших спиртов в ретентном и пермеатном пространствах. Исследования проведены с использованием уникальных способов - *in situ* и *in operando* определения проницаемости и межслоевого расстояния методом малоугловой и широкоугловой рентгеновской дифракции при скользящем падении пучка. Были установлены и систематизированы основные закономерности изменения микроструктуры селективных слоев и их транспортных характеристик в зависимости от типа интеркалируемого катиона; предложен способ увеличения селективности мембран посредством интеркаляции катионов II группы между слоями. Продemonстрирована возможность значительного увеличения селективности в паре $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ в электрохимически восстановленном оксиде графена. Продemonстрирована возможность увеличения селективности процесса разделения при помощи контроля межплоскостного расстояния в оксиде графена.

Полученные корреляции химического состава оксида графена и микроструктуры формируемых на его основе мембран с их транспортными характеристиками позволили определить оптимальные условия для технологических процессов осушения и опреснения морской воды, эффективного газофазного и первапорационного разделения водно-спиртовых смесей. Это определяет **практическую значимость** диссертационной работы соискателя. В диссертации предложен эффективный способ модификации межслоевого пространства при помощи углеродных наночастиц, позволяющий увеличить устойчивость мембран к трансмембранному перепаду давления. Это позволяет существенно повысить эффективность процесса осушения газовых смесей, происходящего преимущественно при значительных перепадах давления. Показана возможность повышения эффективности процесса разделения $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ без снижения производительности по парам воды.

Работа содержит введение, три раздела (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), заключение и список цитируемой литературы. Работа изложена на 198 страницах машинописного текста, проиллюстрирована 150 рисунками, содержит 12 таблиц.

Во введении представлена актуальность темы диссертационной работы, её научная новизна и практическая значимость. Здесь же сформулирована цель работы и задачи для её достижения.

Литературный обзор содержит описание основных методов синтеза коллоидных растворов оксида графена, их преимущества и недостатки. Подробно рассмотрены процессы, происходящие при окислении графита перманганатом калия в кислой среде, и предполагаемые механизмы реакции. Проведено ретроспективное описание структурных моделей оксида графена, предложенных разными авторами на основании химических свойств оксида графена и комплекса физико-химических методов исследования. Описаны основные методы исследования химического состава оксида графена, а также проблемы, с которыми сталкиваются исследователи при интерпретации данных. Рассмотрены условия получения оксида графена, содержащего минимальное количество структурных дефектов, а также описаны методы его восстановления и происходящие в процессе структурные изменения. Подробно разобраны методы формирования селективного слоя и связанные с ними особенности микроструктуры. Описаны сорбционные свойства оксида графена по отношению к молекулам растворителей и катионам металлов, а также основные методы массопереноса постоянных и конденсирующихся газов через мембраны оксида графена. В заключении литературного обзора подведен краткий итог и поставлены цели и задачи исследования.

Экспериментальная часть содержит в себе описание методов синтеза коллоидных растворов оксида графена и углеродных наночастиц (нанолент и фуллеренолов), используемых для модификации межслоевого пространства ОГ. Описан метод формирования пористых подложек из анодного оксида алюминия, а также методы формирования селективных слоев. Приведены способы модификации межслоевого пространства оксида графена при помощи углеродных наночастиц и катионов металлов I и II групп. Описаны методы восстановления оксида графена и условия их проведения. Представлены классические методы анализа химической структуры оксида графена, подробно описан метод анализа микроструктуры мембран при помощи методов малоугловой и

широкоугольной дифракции рентгеновского излучения при скользящем падении пучка в режимах *in situ* и *in operando*, методы и установки для изучения транспортных свойств композиционных мембран по постоянным газам, парам растворителей и ионам. Приведены методы измерения сорбционной емкости оксида графена.

Обсуждение результатов состоит из 8 подразделов, содержащих логичное объяснение результатов, полученных в ходе выполнения работы и анализ экспериментальных данных. Первый раздел посвящен изучению химического состава нанолитов оксидов графена, полученных при помощи разных методов окисления, а также микроструктуры и транспортных свойств мембран на их основе. Показано, что низкие температуры в процессе синтеза оксида графена способствуют образованию однородной химической структуры без значительного содержания дефектов. Это позволяет формировать селективные слои, обладающие отличным от *Кнудсеновского* механизмом диффузии. Во втором разделе подробно описаны транспортные свойства и микроструктура мембран, полученных с использованием различных методов нанесения. Проведен их сравнительный анализ, в результате которого показано, что тонкие бездефектные слои, полученные методом нанесения на вращающуюся подложку, обладают наилучшими характеристиками разделения. Третий раздел представляет собой описание транспортных свойств мембран по парам воды в режиме *operando*. Показано, что межплоскостное расстояние монотонно увеличивается при повышении влажности со стороны потока и пермеата. При этом наблюдаемый дифракционный пик остаётся узким, а межплоскостное расстояние оказывается однородным по всей толщине мембраны во всем исследуемом интервале относительных влажностей. Показано, что реальный перепад давления внутри мембраны во многом определяется величиной двумерной нанощели, и оказывается существенно меньше разницы парциальных давлений паров воды с обеих сторон мембраны. В результате, скорость транспорта молекул воды в оксиде графена в большинстве экспериментов ограничивается скоростью теплопереноса значительно превышает наблюдаемые значения в $\sim 200 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{бар}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ и достигает $\sim 3000 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{бар}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. В четвертом и

пятом разделах рассматриваются подходы, связанные со стабилизацией структуры оксида графена к уплотнению под действием избыточного давления и «набуханию» в результате контакта с молекулами растворителя. Показано, что интеркаляция углеродных наночастиц позволяет сохранить большую часть исходной проницаемости мембраны по сравнению с кратным её уменьшением для исходной мембраны при перепаде давления в 1 бар. Кроме того, внедрение углеродных наночастиц повышает производительность процесса очистки воды на ~ 50%. Инкапсуляция мембран при помощи эпоксидных смол приводит к «фиксации» межплоскостного расстояния в результате сшивки слоёв оксида графена полиаминами. Такие мембраны демонстрируют ограниченное изменение межплоскостного расстояния при контакте с парами и жидкостями. Показано, что такие «ламинатные» мембраны могут эффективно использоваться для разделения катионов. В шестом разделе представлено исследование массопереноса в мембранах, интеркалированных катионами металлов I и II групп. Установлено, что внедрение катионов между слоями приводит к падению производительности мембран в процессе пермеационного опреснения воды. При этом селективность разделения в паре $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ увеличивается в ~ 20 раз по сравнению с исходной мембраной при внедрении катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} . Такие мембраны могут эффективно использоваться при осушении газовых смесей и воздуха. В седьмом разделе проведено исследование химического состава, микроструктуры и транспортных характеристик мембран, на основе термически и электрохимически восстановленного оксида графена. Показано, что содержание кислорода в оксиде графена зависит от атмосферы и достигает значений $\text{C}/\text{O} \sim 6$ при нагревании в вакууме. Установлено, что термически восстановленные мембраны обладают *Кнудсеновским* механизмом диффузии из-за существенного разрушения углеродного скелета. Электрохимическое восстановление позволяет получать селективные слои с соотношением $\text{C}/\text{O} \sim 3,8$. При этом межплоскостное расстояние уменьшается от 0,87 нм до 0,36 нм. Показано, что идеальная селективность в паре $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ достигает значений ~ 1400, что вызвано различием в энергетических барьерах транспорта протонов и

воды в восстановленном оксиде графена. В заключительном разделе представлены исследования транспортных свойств оксида графена по парам низших спиртов. Показано, что возможно достижение идеальной селективности в паре $\text{H}_2\text{O}/\text{спирт} \sim 10^4$.

В заключении автором были подведены основные итоги проведенных исследований, сформулированы выводы о проделанной работе.

Достоверность полученных соискателем экспериментальных результатов не вызывает сомнений и обусловлена использованием современного комплекса физико-химических методов анализа веществ и материалов при определении химического состава, параметров микроструктуры и транспортных характеристик мембран.

По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в российских и зарубежных журналах, индексируемых поисковыми системами Web of Science и Scopus. Результаты работы представлены на 10 конференциях в виде устных и стендовых докладов.

Диссертация Гурьянова К.Е. соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела по следующим пунктам: 6. Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах; 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений.

В то же время к диссертационной работе имеются следующие замечания:

1) В работе утверждается о возможности достижения селективности мембран восстановленного оксида графена в паре $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ до 1400. Автор пишет, что это определяется разницей в энергиях активации. При этом представляется непонятным как это коррелирует с данными по измерению ионной проводимости. Описание методики её измерения при наличие существенной электронной проводимости из описания остаётся не вполне понятным, как и метод определения энергии активации.

2) Автором отмечено, что мембраны, сформированные методом нанесения на вращающуюся подложку, демонстрируют наименьшую проницаемость и высокую селективность процесса газоосушения. Это объясняется образованием высокоупорядоченной структуры наноллистов внутри нанометрового селективного слоя. Однако из представленных микрофотографий возникает ощущение, что всё это скорее обусловлено ориентацией листов оксида графена.

3) Представляется, что терминология, использованная в диссертации не всего идеальна. Так режим “*operando*” обычно пишется без предлога в отличие от @in-situ”. Автор пишет, что объектами исследования являются ассиметричные мембраны на основе оксида графена и его восстановленной форм, нанесенные на полимерные подложки и анодный оксид алюминия. Такие мембран скорее стоит отнести к композиционны.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Гурьянов Константин Евгеньевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

д.х.н., профессор, академик РАН,
заведующий лабораторией

ионики функциональных материалов
института общей и неорганической химии
имени Н.С. Курнакова РАН,
Ярославцев Андрей Борисович

29.10.2024 г.

Контактные данные:

тел.: +7(495)633-85-62; e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.01. Неорганическая химия

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН