

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию **Гурьянова Константина Евгеньевича** на тему:

**«ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОКСИДА ГРАФЕНА НА
МИКРОСТРУКТУРУ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН НА
ЕГО ОСНОВЕ»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела»

Мембранные технологии разделения газов и жидкостей привлекают всё большее внимание в качестве альтернативы традиционным методам, основанным на процессах адсорбции, абсорбции, парциальной конденсации, благодаря сочетанию высокой энергоэффективности, компактности аппаратного оформления, возможности длительного непрерывного функционирования. Получившие наибольшее распространение полимерные мембранные материалы при их безусловной технологичности и доступности имеют ряд фундаментальных ограничений, в первую очередь, связанных с предельными значениями селективности при заданной проницаемости. С появлением новых веществ со специфической двумерной структурой – MXenes, MOFs, графен и его производные – сразу встал вопрос об их применимости в мембранных процессах. Именно последней из указанных групп веществ, а именно оксиду графену, посвящена диссертационная работа К.Е. Гурьянова. Несмотря на активные исследования оксида графена, до настоящего времени представления о его поведении по отношению к газам и жидкостям остаются весьма противоречивыми, что является серьезным препятствием на пути практического применения. Актуальность представленной соискателем диссертации, где скрупулёзно изучено влияние основных факторов, включая условия синтеза, формирования мембран, проведения разделительного процесса, на эффективность мембранного материала, в этой связи не вызывает сомнений.

При весьма внушительном для кандидатской диссертации объеме - почти 200 страниц, текст четко структурирован (только оглавление занимает три с половиной страницы), что позволяет легко ориентироваться при поиске интересующей информации. Очень полезным является первый раздел, посвященный специфической терминологии, используемой при описании графеноподобных материалов. В обширном литературном обзоре детально проанализированы способы получения оксида графена, его строение, сорбционные свойства, механизмы транспорта газов и жидкостей. Автор уделяет большое внимание методам формирования мембран и физико-химического изучения оксида графена и его производных. На основе выполненного анализа вполне обосновано сформулированы цель и задачи исследования.

Понимая важность всесторонней аттестации объектов исследования и одновременно сложность проведения такой аттестации в отношении оксида графена, следует отметить тщательность, с какой в диссертации подобраны и описаны синтетические и аналитические методики. Высокий экспериментальный уровень можно отнести к одному из бесспорных достоинств работы Гурьянова. Комбинирование самых современных дифракционных и спектральных методов, использованных в том числе в условиях *in situ* и *in operando*, оказывается очень плодотворным: взаимодополняющие результаты позволяют сделать важные выводы по тем вопросам, которые вызывали споры у специалистов.

Подробное представление и обсуждение экспериментальных результатов в основной главе диссертации завершается компактным содержательным заключением, где сформулированы основные итоги работы и перспективы практического применения. Поскольку выполненные исследования, очевидно, не ставят точку в развитии данной тематики, было полезным дополнительно изложить в этом разделе авторский взгляд на остающиеся проблемы и возможные пути их решения.

Среди всего массива полученных в рамках диссертационной работы результатов непросто выделить самые значимые. К числу наиболее важных в научном плане стоит отнести экспериментально подтвержденное практически безградиентное распределение молекул воды в мембранном слое несмотря на разницу парциальных давлений с двух сторон мембраны. Эта несколько неожиданная для мембранных материалов особенность оксида графена является ключевым фактором, определяющим его паропроницаемость и селективность при разделении водосодержащих смесей. Детально изучено влияние модификации (углеродными наночастицами, щелочными и щелочноземельными металлами), а также инкапсуляции эпоксидными смолами на структуру и транспортные свойства оксида графена. Выявленные закономерности позволили получить мембранные материалы, демонстрирующие уникальное сочетание высокой проницаемости и рекордной селективности, например, для систем вода/азот. Полученные результаты в сочетании с отработанной методикой синтеза нанесенных на пористую подложку и свободностоящих мембран открывают широкие перспективы создания мембранных модулей для осушки газов и первапорационного опреснения воды, по своей эффективности существенно превосходящих существующие.

Несмотря на очевидное стремление автора максимально подробно изложить в диссертации и проанализированные литературные данные, и детали экспериментов некоторые вопросы нуждаются в дополнительных комментариях.

1. Согласно сформулированной теме и реальному содержанию диссертации выполненные исследования сфокусированы на изучении мембранных свойств оксида графена и материалов на его основе. Однако в литературном обзоре этому уделено мало внимания, представлены лишь самые общие сведения.

2. Важные выводы в работе делаются на основе сопоставления экспериментальных данных, полученных в режимах *in situ* и *in operando*,

однако в описании методик не удастся найти четкого описания этих режимов и их принципиального различия. Аналогичное замечание относится к часто используемым автором выражениям "номинальная" и "реальная" проницаемость, "равновесное межплоскостное расстояние", "постоянные газы".

3. В методическом разделе диссертации отмечено, что при нанесении селективного слоя в качестве пористых подложек помимо анодного оксида алюминия использовали ацетат целлюлозы, полиэфирсульфон и трековые мембраны. К сожалению, при описании конкретных измерений использованный тип подложки в большинстве случаев не указан.

4. На многих графиках, описывающих мембранные свойства объектов исследования, в качестве определяемого параметра указана "проницаемость" без конкретизации того, о транспорте какого вещества через мембрану идет речь в данном случае.

5. И, наконец, вопрос непосредственно по научному содержанию. Автор в качестве одного из основных выводов формулирует положение о том, что *"скорость массопереноса молекул воды через селективный слой оксида графена ограничивается теплопереносом на интерфейсах мембраны"*. В автореферате, где этот вывод тоже представлен, не удалось найти никакого указания на то, на основании чего он сделан. В полном тексте диссертации такая информация есть, но там речь идет лишь о зафиксированном незначительном изменении температуры на внешней поверхности мембран. Может ли такое изменение столь существенно влиять на мембранные свойства? Как сделано заключение о теплопереносе как лимитирующей стадии процесса?

Несмотря на высказанные замечания, общее впечатление о диссертационной работе К.Е. Гурьянова очень хорошее. Огромный объем экспериментов, тщательно продуманных и выполненных с привлечением самых современных, иногда уникальных, методик, не позволяет сомневаться в достоверности полученных результатов. Как сами экспериментальные

исследования, так и сделанные на их основе выводы свидетельствуют о безусловно высокой квалификации соискателя. Высокий научный уровень работы подтверждается в том числе и публикациями в ведущих профильных международных журналах. 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.

Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (по химическим наукам), а именно следующим ее направлениям: 6. Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах; 7. Установление закономерности «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 и материалов.

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

Официальный оппонент:

доктор химических наук

профессор кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного

учреждения высшего образования «Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова»

КЛЯМКИН Семен Нисонович

Контактные данные:

тел.: 7(495) 939 45 76, e-mail: klyamkin@highp.chem.msu.ru;

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.21 – Химия твердого тела (химические науки)

Адрес места работы:

119991, Москва, ГСП–1, ул. Ленинские горы, 1, стр.3,

тел.: 7(495) 939 45 76, e-mail: klyamkin@highp.chem.msu.ru

Подпись сотрудника Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова» С.Н. Клямкина удостоверяю: