

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук**  
**Гурьянова Константина Евгеньевича**  
**на тему: «Влияние химического состава оксида графена на**  
**микроструктуру и транспортные свойства мембран на его основе»**  
**по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела**

Благодаря своей атомной толщине и уникальной химической структуре оксид графена вызывает значительный интерес огромного количества исследователей и находит свое применение в различных сферах научного знания. Одной из областей применения оксида графена является технология мембранного газоразделения и опреснения воды, в которой широко используются полимерные мембраны. К настоящему моменту мембраны на основе оксида графена, демонстрирующие на порядки больше значения селективности и проницаемости по воде, рассматриваются исследователями в качестве альтернативы полимерным мембранам. Однако авторы многочисленных работ, посвященных данной тематике, не уделяют должного внимания изучению внутренней структуры таких мембран непосредственно в процессе их эксплуатации. Это в значительной степени препятствует изучению механизма транспорта через селективный слой оксида графена. Диссертационная работа Гурьянова К.Е. посвящена изучению взаимосвязей между структурой селективного слоя, химическим составом оксида графена и транспортными характеристиками мембран непосредственно в процессах разделения.

**Новизна** представленного исследования заключается в использовании методов малоугловой и широкоугловой рентгеновской дифракции при скользящем падении пучка для установления корреляции между межплоскостным пространством мембран на основе оксида графена и их

проницаемостью для воды и низших спиртов при различных парциальных давлениях паров. Определены условия эффективного газофазного разделения водно-спиртовых смесей на мембранах оксида графена. Предложен способ увеличения устойчивости мембран к значительным перепадам давления в процессе газоосушения, а также увеличение их производительности при первапорационном опреснении воды, путем интеркаляции в межплоскостное пространство углеродных наночастиц. Продемонстрирована возможность увеличения селективности транспорта паров воды в результате интеркаляции катионов II группы и увеличение селективности в паре  $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$  в результате электрохимического восстановления оксида графена.

**Практическая значимость** работы заключается в использовании метода малоугловой рентгеновской дифракции для установления оптимальных условий проведения технологических процессов газоосушения и опреснения морской воды, а также эффективного разделение водно-спиртовых смесей. Продемонстрирована возможность модификации межслоевого пространства мембран катионами II группы для увеличения селективности разделения  $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  без потери производительности по парам воды. Предложенный в работе метод модификации селективного слоя углеродными наночастицами позволяет увеличить устойчивость мембран к повышенным перепадам давления, что потенциально позволит использовать такие мембраны для промышленного осушения газовых потоков.

Диссертационная работа изложена на 198 страницах, содержит 150 рисунков и 12 таблиц. Структура работы выполнена по традиционной схеме, её содержание изложено в следующих разделах:

- **Введение**, в котором обосновываются актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, формулируются цели и задачи исследования.
- В **литературном обзоре**, содержащем 190 источников, описаны основные методы синтеза водных суспензий оксида графена и методы исследования химического состава и структуры полученного материала, а

также изложены основные структурные модели. Рассмотрены методы формирования селективного слоя и параметры его внутренней структуры, а также влияние структуры слоя на транспортные свойства мембран. Описаны основные механизмы массопереноса через селективный слой оксида графена. Рассмотрены сорбционные свойства мембран по отношению к молекулам воды и спиртов, а также к катионам металлов.

- В экспериментальной части описаны методы синтеза коллоидных растворов оксида графена, и углеродных наночастиц. Описаны методы формирования селективных слоев на пористых подложках, а также их модификация катионами металлов и наночастицами. Описан метод анализа структуры мембраны методами малоугловой и широкоугловой рентгеновской дифракции при скользящем падении пучка непосредственно в процессе транспорта молекул. Описаны методы восстановления оксида графена.

- Обсуждение результатов, содержит экспериментальные данные, их совокупный анализ и предложенные на основе полученных данных теоретические модели. Данный раздел состоит из последовательного описания:

- структуры и химического состава оксидов графена, синтезированных с использованием различных методик;
- исследования проницаемости и селективности мембран, полученных с использованием разных методов нанесения;
- транспортных характеристик мембран по молекулам воды в зависимости от активности её паров в пермеатном и ретентатном пространствах;
- метода повышения стабильности и увеличения производительности мембран в процессах газоосушения и первапорационного опреснения морской воды в результате интеркаляции в межслоевое пространство углеродных наночастиц;

- возможности фиксации межплоскостного расстояния в свободностоящих мембранах при помощи эпоксидных смол, что приводит к увеличению селективности разделения катионов в паре  $K^+/Mg^{2+}$ ;
- параметров внутренней структуры мембран, интеркалированных катионами I и II группы, а также увеличения селективности разделения в паре  $H_2O/N_2$  для мембран, содержащих катионы  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ ;
- химического состава восстановленного оксида графена и транспортных свойств мембран на его основе, показано, что идеальная селективность для электрохимически восстановленного оксида графена в паре  $H^+/H_2O$  достигает значений  $\sim 1400$ ;
- транспортных свойств мембран по низшим спиртам и условий эффективного разделения водно-спиртовых смесей.

- В **заключении** автор подвел основные итоги работы и сделал выводы о проделанном исследовании.

**Достоверность** полученных соискателем экспериментальных данных и сделанных на их основе выводов подтверждается высоким уровнем экспериментов, согласованностью полученных результатов, а также высоким уровнем публикаций. 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.

В то же время к диссертационной работе имеются следующие **замечания**:

1. Автор полагает, что уширение дифракционных пиков в азимутальном направлении является характеристикой гофрированности окисленных графеновых слоев. По мнению оппонента, данное уширение характеризует как гофрированность, так и ориентационную упорядоченность слоев в мембране. Действительно, в разделе 3 Диссертации указано, что уширение пиков в азимутальном

направлении для тонких мембран, сформированных путем нанесения суспензии оксида графена на вращающуюся подложку, значительно меньше, чем для толстых мембран, изготовленных методом послойного нанесения той же суспензии. Разумно предположить, что гофрированность слоев, определяемая химическим составом оксида графена, в данной суспензии постоянна, а отличие состоит именно в ориентационной упорядоченности слоев в разных мембранах.

2. Термин «микроструктура» употребляется в Диссертации несколько раз в разных смыслах: микроструктура наноллистов оксида графена (размер листов, стр. 108), микроструктура сформированных мембран (ламеллярная структура мембран, стр. 114), микроструктура селективного слоя (распределение межслоевых расстояний в мембране и гофрированность слоев, стр. 116). Во втором и третьем случае следует говорить о наноструктуре, а не о микроструктуре.
3. На рисунке 84 изучаемые газы охарактеризованы корнем из обратной молекулярной массы, таким образом, читатель может идентифицировать только водород и гелий. Какие еще газы с близкими молекулярными массами реально были изучены, остается неясным.

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода, а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Работа оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата 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:

- Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов;

- Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах;

- Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов;

- 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 присвоения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,  
Чумакова Наталья Анатольевна

28.10.2024

Контактные данные:

тел.: 7(916)7974879, e-mail: harmonic2011@yandex.ru  
Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:  
02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный  
исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской  
академии наук, лаборатория кинетики механохимических и  
свободнорадикальных процессов им. В.В. Воеводского (0154)  
Тел.: 7(495)9397345; e-mail: natalia\_chumakova@chph.ras.ru

Подпись сотрудника Чумаковой Н.А. удостоверяю  
ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН, Михалева М.Г.

28.10.2024