

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Барковой Марины Ивановны
на тему: «Получение и газоразделительные свойства композитных мембран
на основе металл-органических координационных полимеров»
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность работы

Диссертационная работа Барковой М.И. посвящена разработке газоразделительных мембран на основе металл-органических каркасных структур (MOFs). Это новый класс высокопористых координационных металлополимеров (Metalorganic Frameworks, MOFs). Эти материалы, возможно, будут определять направление развития технологий газоразделения на ближайшие 10-15 лет. Важным преимуществом MOFs, в отличие от традиционных сорбентов, является однородное распределение пор по размеру, а также регулируемые размер и объем пор. Удельная площадь поверхности MOFs достигает 2500–5900 м²/г. Недостатком MOFs является их относительно низкая термическая стабильность, но она вполне достаточна для решения практических задач с использованием этих материалов. Поэтому синтез металл-органических каркасных структур, исследование их свойств и разработка газоразделительных мембран на их основе является чрезвычайно актуальными задачами.

Цель работы и задачи исследования

Целью диссертационной работы М.И. Барковой являлись разработка методов получения новых композитных мембран на основе металл-органических полимеров MOF-199 и ZIF-8 и исследование их газоразделительных свойств.

Основным направлением проведенных исследований являлась разработка способов кристаллизации и закрепления MOF-199 и ZIF-8 на трубчатых и плоских подложках, имеющих различную химическую природу. В работе представлен новый метод синтеза *in situ* металл-органической структуры ZIF-8 в полимерной матрице носителя. Для оценки газоразделительных характеристик мембранных образцов, полученных в работе, в диссертации приведены результаты исследований их газопроницаемости и эффективности в разделении газовых смесей.

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, вполне обоснованы.

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается использованием современных методов исследования: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), ИК-спектроскопия, а также общепринятых в исследовательской практике методик.

Научная новизна и наиболее существенные результаты работы состоят в следующем:

1. разработке способов получения металл-органических координационных полимеров MOF-199, $(Cu_3(BTC)_2)$, BTC = 1,3,5-бензолтрикарбоксилат) и ZIF-8, $(Zn(mim)_2)$, mim = 2-метилимидазолят) путем их кристаллизации на пористых подложках из различных материалов: керамической (оксид алюминия), металлокерамической (керамика на сетке из нержавеющей стали) и полимерной (полиакрилонитрил).
2. создании метода постадийного темплатного синтеза металл-органического координационного полимера на предварительно сформированных центрах кристаллизации для получения сплошного покрытия поверхности композитной мембраны.

Практическая значимость работы

Разработаны новые методы получения металл-органических координационных полимеров MOF-199 и ZIF-8, ориентированные на создание композитных мембран и мембран со смешанной матрицей, применяемых в газоразделении. Получены новые мембраны с селективным слоем на основе металл-органических координационных полимеров MOF-199 и ZIF-8, нанесенных на металлокерамику и полимерную подложку (полиакрилонитрил), характеризующиеся повышенной селективностью при газоразделении и механической прочностью в условиях эксплуатации. Разработан синтез *in situ* металл-органического координационного полимера ZIF-8 в растворе полимеров PIM-1 и 6FDA-ODA. Получены композитные мембранные материалы с равномерным распределением наночастиц металл-органического координационного соединения в матрице полимеров.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные в работе научные результаты и вытекающие из них выводы имеют важные теоретическое и практическое значение. Методы

получения композиционных мембран могут быть рекомендованы к использованию организациям, разрабатывающим мембранные технологии газоразделения.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 114 страницах, содержит 11 таблиц и 52 рисунка, библиографию из 119 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели работы и выбраны направления исследования. Во введении также сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

Глава I посвящена рассмотрению обзора литературы по теме диссертации, в котором рассмотрены типы мембран, приведена классификация баромембранных процессов, рассмотрены достоинства и недостатки существующих мембран и основы мембранного газоразделения. Особое внимание уделено металл-органическим каркасным структурам (MOF), их свойствам, методам получения мембран на их основе и их применению в газоразделении. На основании литературного обзора сделан вывод, что наиболее перспективными методами для получения газоразделительных мембран является введение различных MOF в виде нанодобавок или в качестве селективных слоев на поверхность носителей.

В главе 2 приведены описание использованных материалов, методики синтеза металл-органических каркасных структур MOF и методики получения композиционных мембран на основе MOF на подложках различной природы (оксид алюминия, полиакрилонитрил (ПАН) и пористая металлическая подложка с нанесенным керамическим слоем (МК), а также использованные физико-химические методы анализа полученных материалов. В конце главы 2 приведены методики определения газоразделительных свойств полученных мембран.

В главе 3 приводится описание полученных результатов и их обсуждение. Основным направлением исследований была разработка новых методов получения мембран и их компонентов различной текстуры и строения. Автором освоены методики синтеза новых материалов (MOF-199 и ZIF-8) и решены проблемы формирования бездефектного слоя MOF и

закрепления этого слоя на поверхности носителя. Рентгенофазовый анализ полученных образцов позволил установить фазовую чистоту образовавшихся на подложке металл-органических каркасных соединений.

Автором освоено получение композитных мембран с металлоорганическими каркасными структурами ZIF-8 на полимерных матрицах. В качестве полимерных матриц были выбраны два аморфных полимера: материал PIM-1 и полиимид 6FDA-ODA. Оба полимера обладают хорошими пленкообразующими свойствами и относительно высокой термостабильностью. Автором впервые разработаны методики синтеза металл-органических каркасных структур непосредственно в растворе полимеров, которые обеспечивают равномерность распределения ZIF-8 по всему объему раствора. Осуществлен выбор условий проведения синтеза (растворители, их соотношение, температурный режим и количество исходных реагентов). Учитывая особенности синтеза, автором были найдены условия проведения синтеза ZIF-8 *in situ* в растворе полимеров. С использованием этих методов были получены мембраны на основе оксида алюминия MOF-199/Al₂O₃, полимерных мембран из полиакрилонитрила MOF-199/ПАН, ZIF-8/ПАН а также композитные мембраны на основе сетки из нержавеющей стали и керамики MOF-199/МК, ZIF-8/МК. Разработан метод синтеза ZIF-8 *in situ* непосредственно в полимерной матрице, который позволяет получать мембраны на основе композитных систем (в частности, ZIF-8/6FDA-ODA и ZIF-8/PIM-1). В работе показано, что полученные мембраны могут быть использованы для процессов газоразделения.

Замечания по работе.

1. Нечеткая формулировка 1 и 2 пунктов выводов.
2. В формулировке научной новизны (п. 3) утверждается о получении компактного и однородного слоя металл-органического полимера. Каким образом оценивалась компактность и однородность слоев MOF?
3. Из текста диссертации неясен вопрос о воспроизводимости результатов синтеза? Сколько образцов мембран было получено в одних и тех же условиях? Воспроизводились ли их свойства?
4. При описании методов исследования газопроницаемости полученных материалов не указана ошибка измерения величин, определяемых данным методом.

5. В табл. 1.1. литературного обзора не указана размерность величины адсорбции водорода.
6. Неудачное выражение на С. 56 и 57 «Полученное вещество сушили на форвакуумном насосе (8 ч, 10^{-2} Торр) и далее «Вакуумную сушку проводили сначала на водоструйном насосе в течение 5 часов, а затем на форвакуумном насосе при 90-100°C (8 ч, 10^{-2} Торр).
7. В табл. 3.1 на С. 66 приводятся значения размера пор в исходной подложке и мембранах, полученных на ее основе. Метод определения размеров пор не указан ни в главе 2, ни по месту расположения таблицы.
8. К главе 2. Неясно из текста, как подбирали значение температуры активации мембран?
9. Нарушена нумерация рисунков в главе 3: после рис. 3.3 следует рис. 3.10.
10. Название табл. 3.2. «Условия синтеза MOF-199 на поверхности Al_2O_3 с 1,3,5-трикарбоксилатным лигандом (в нормальных условиях)» и далее табл. 3.4 «Условия синтеза MOF-199 на поверхности ПАН и МК с 1,3,5-трикарбоксилатным лигандом (в нормальных условиях)». Что имеется в виду под нормальными условиями?

Приведенные замечания не носят принципиального характера. В целом диссертация Барковой Марины Ивановны написана грамотным стилем и аккуратно оформлена. Результаты работы опубликованы в авторитетных научных изданиях, в том числе две статьи в отечественных журналах, входящих в Перечень ВАК, одна статья в зарубежном журнале. Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации.

Работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки), области исследования, п. 11. Физико-химические основы процессов химической технологии.

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную лично автором.


Квалификационная оценка диссертации

Диссертация Марины Ивановны Барковой «Получение и газоразделительные свойства композитных мембран на основе металл-органических координационных полимеров» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, полностью соответствующую требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения

ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842. В работе на основании выполненных автором исследований изложены научно-обоснованные технологические решения по созданию новых мембран для процессов газоразделения, имеющих существенное значение для развития химической промышленности России.

На основании вышеизложенного считаю, что **Марина Ивановна Баркова** заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук, профессор
кафедры «Технологии неорганических веществ»
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего профессионального образования
«Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева»

 М.Б. Алехина

125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20
РХТУ им. Д.И. Менделеева
Тел. (495) 4955062, доб. 5087
e-mail: mbalekhina@yandex.ru

Подпись М.Б. Алехиной заверяю:

Ученый секретарь
Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева



Т.В. Гусева