

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу
БАРКОВОЙ Марины Ивановны «Получение и разделительные свойства
композитных мембран на основе металл-органических координационных
полимеров», представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Интенсивно развивающиеся в последнее время мембранные методы разделения газовых смесей характеризуются простым аппаратным оформлением, малой энергоемкостью, низкой стоимостью и, в то же время, высокой эффективностью. Основными характеристиками, определяющими область применения мембран, являются их проницаемость и селективность процессов разделения, а также механическая устойчивость мембран в условиях их эксплуатации.

В последние годы большой интерес вызывают гибридные мембраны, получаемые на основе металлоорганических каркасных соединений (MOF), решеточная структура которых состоит из ионов или малых кластеров металлов, связанных полидентатными органическими лигандами. MOF характеризуются однородным распределением пор по размерам, высокими значениями пористости и удельной поверхности, большим объемом и, как следствие, высокой адсорбционной способностью. Целенаправленный подбор структуры кристаллической решетки MOF позволяет также решать важные задачи, связанные с распознаванием и связыванием специфических молекул, что позволяет разрабатывать высокоселективные мембранные материалы.

Все вышеизложенное позволяет прийти к заключению, что разработка и создание высокоэффективных мембранных материалов на основе MOF является важным и перспективным направлением в развитии современных мембранных технологий. Вместе с тем, в литературе практически отсутствуют сведения о методах синтеза MOF непосредственно в матрице полимера, особенно методов, осуществляемых *in situ*. Не решена также задача разработки методов нанесения тонких слоев MOF на поверхность носителей различной природы.

В этой связи тема диссертационной работы М.И. Барковой, посвященная разработке методов получения и исследованию газоразделительных свойств новых композитных мембранных материалов на основе полимеров и MOF, в том числе

мембран с нанесенным селективным слоем и смешанной матрицей (МСМ), предназначенных для селективного разделения газов, является актуальной.

Для решения поставленной задачи автором диссертации разработаны новые методы получения композиционных мембран принципиально различных типов, в том числе мембран с газоселективным слоем, т.е. MOF на различных пористых носителях (керамических или полимерных, а также МСМ-мембраны, представляющие собой полимерные композиты с внедренными MOF типа ZIF-8). Структура и свойства и синтезированных мембран исследованы с использованием различных физико-химических методов (РФА, ИКС, СЭМ). Измерены газопроницаемости полученных мембран и оценены их селективности в процессах разделения легких газов.

Научная новизна диссертационной работы Барковой М.И. заключается прежде всего в том, что в диссертационной работе впервые разработаны способы получения металлоорганических координационных полимеров MOF-199 ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, BTC = 1,3,5-бензолтрикарбоксилат) и ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{mim})_2$, mim = 2-метилимидазолят) путем кристаллизации на различных пористых подложках (оксиде алюминия, полиакрилонитриле и керамике на сетке из нержавеющей стали).

Автором разработан также метод поэтапного темплатного синтеза металлоорганического координационного полимера на предварительно сформированных центрах кристаллизации для получения сплошного покрытия поверхности композитной мембраны.

Для получения композитных мембранных материалов со смешанной полимерной матрицей в работе исследованы условия формирования наночастиц ZIF-8 в полимерных матрицах различной природы: высокопроницаемого и низкоселективного полимера с внутренней микропористостью PIM-1 и низкопроницаемого и высокоселективного стеклообразного полиимида 6FDA-ODA.

Практическая значимость работы тесно связана с ее научной новизной, поскольку на основе полученных в работе теоретических и экспериментальных результатов разработаны новые методы получения металлоорганических координационных полимеров MOF-199 и ZIF-8, ориентированных на создание композитных мембранных материалов для композиционных мембран и мембран типа МСМ, применяемых в селективном газоразделении, а также методы получения мембранных материалов путем кристаллизации *in situ* металлоорганических

координационных полимеров ZIF-8 на поверхности пористых неорганических и полимерных носителей.

В работе получены новые мембраны с селективным слоем на основе металлоорганических координационных полимеров MOF-199 и ZIF-8, нанесенных на металлокерамическую и полимерную подложки, характеризующиеся повышенной селективностью в процессах разделения газов.

Автором разработан синтез *in situ* металлоорганического координационного полимера ZIF-8 в растворе полимеров PIM-1 и 6FDA-ODA. Получены композитные мембранные материалы с равномерным распределением наночастиц металлоорганического соединения в матрице полимеров, а также мембраны в виде пленок из композитных материалов со смешанной матрицей и измерены их газопроницаемости и селективности для ряда стандартных газов.

Сделанный в 1-ой главе диссертации достаточно полный и подробный обзор литературы свидетельствует о том, что автор очень хорошо владеет материалом. Детальный анализ литературных данных позволил автору достаточно четко и обоснованно сформулировать цель и задачи исследования.

Автором диссертации выполнен большой объем достаточно сложных физико-химических и технологических исследований (глава 2). Анализ полученных экспериментальных данных (глава 3) несомненно свидетельствует о достоверности полученных в диссертационной работе результатов. Основные выводы, сделанные в работе, представляются обоснованными и сформулированы достаточно конкретно и четко.

Диссертация очень хорошо оформлена, написана ясным научным языком.

Вместе с тем, по работе есть следующие замечания

1. Научная новизна и практическая значимость работы не вызывают сомнений. Вместе с тем формулировки обоих разделов иногда слишком близки, что затрудняет индивидуальную оценку каждого из них.

2. Требуется более четкого определения выражение на стр. 83 «... наилучшие результаты показали мембраны,... на которые нанесено пять слоев... Оптимальным же количеством слоев ...является три слоя». Хотелось бы выяснить, какой критерий «оптимальности» использовал автор?

Остальные замечания носят в основном редакционный характер

4. В названии диссертации и далее по тексту целесообразнее было бы использовать термин «металлоорганические координационные соединения», а не формальный перевод с английского – «металл-органические».

5. К сожалению, соискателю не удалось избежать ошибок и опечаток.

На стр. 11 (верхняя строка текста) пропущено тире перед «это».

На стр. 12 неудачно сформулирована фраза «Среди синтетических мембран принято классифицировать...».

Стр. 18. еще одна неудачная фраза «... достигнуты неплохие результаты ...».

Что касается названия подзаголовка 1.7 на стр. 36, то, по мнению оппента, по смыслу имеется в виду «влияние условий синтеза на формирование и свойства металлоорганических каркасных структур.»

На стр. 47 дважды не указано о какой «ширине» идет речь.

Переходя к общей оценке диссертационной работы, можно сделать вывод, что по объему и достоверности полученных экспериментальных данных, полноте их анализа и обоснованности выводов диссертационная работа М.И. Барковой представляет собой завершенное научное исследование, в котором решена важная научная и практическая проблема – разработка методов получения и исследование газоразделительных свойств новых композитных мембранных материалов на основе металлоорганических каркасных структур, включая мембраны с нанесенным селективным слоем и мембраны со смешанной матрицей на основе полимерных материалов с металлоорганическими каркасными соединениями для селективного разделения газов.

Автореферат диссертации достаточно полно и адекватно отражает основные положения и выводы диссертации. Основное содержание диссертации изложено достаточно полно в 2-х статьях в отечественных журналах, рекомендуемых ВАК, одной статье в зарубежном журнале и 7-ми тезисах докладов, представленных на Международных и Всероссийских конференциях.

По тематике, объему, методам исследования, достоверности полученных результатов, их научной новизне и практической значимости представленная диссертационная работа соответствует критериям, установленным пунктом 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Считаю, что автор работы – Марина Ивановна БАРКОВА заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Волошук Альберт Михайлович

119071 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.

Телефон 8 (495) 955 46 49

E-mail: avoloshchuk@rambler.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физической химии и электрохимии

им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

Главный научный сотрудник, доктор химических наук



Подпись А.М. Волощука заверяю:

Ученый секретарь ИФХЭ РАН

кандидат химических наук

23 сентября 2014 г.



И.Г. Варшавская