



Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки  
**ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ**  
им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук  
119991 г. Москва, ул. Косыгина д. 4  
Телефон: 8-499-137-29-51  
Факс: (495) 651-21-91  
E-mail: [icp@chph.ras.ru](mailto:icp@chph.ras.ru)

И.о. ученого секретаря  
Диссертационного совета Д 501.001.90  
д.х.н., профессору Годунову И.А.

08.07.2014 № 12107-2171/741

На № \_\_\_\_\_

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН направляет отзыв ведущей организации на диссертацию Барковой Марины Ивановны на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия...

... Отзыв обсужден и одобрен на семинаре комплекса лабораторий гетерогенного катализа 8 июля 2014 г.

Коды ИХФ РАН:

ОКПО 02699470, ОКАТО 45293558000, ОКОГУ 15065, ОКФС-12, ОКОПФ- 72.

Телефон - 8(499)137-63-20.

Приложение: отзыв на 7 стр. в 2 экз.

Ученый секретарь Института

к.х.н.



Л.Н. Стрекова

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук, академик РАН



А. А. Берлин

«08» июля 2014 г.

## **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

**на диссертационную работу и автореферат Барковой Марины Ивановны «Получение и газоразделительные свойства композитных мембран на основе металл-органических координационных полимеров», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».**

Диссертационная работа М. И. Барковой посвящена проблеме разработки новых композитных мембранных материалов для селективного разделения газов. Разработка и создание высокоэффективных материалов является важным и вместе с тем перспективным направлением в развитии современных мембранных технологий. Следует отметить, что хотя исследования в этом направлении проводятся на протяжении десятилетий, задача целенаправленного создания мембранных материалов с регулируемыми свойствами для процессов селективного разделения газов представляет несомненную актуальность.

Известно, что использование высокопористых материалов с регулярной кристаллической структурой способствует повышению селективности мембранных материалов на их основе за счет равномерного

распределения центров адсорбции. С этой точки зрения, чрезвычайно перспективными являются гибридные органически-неорганические системы, принадлежащие к новому классу кристаллических материалов и представляющие собой металл-органические координационные полимеры (МОСР, metal-organic coordination polymers). Структура МОСР образована ионами или малыми кластерами металлов, связанными полидентатными органическими лигандами. МОСР с трехмерной топологией решетки (или MOF, Metal-Organic Frameworks, металл-органические каркасные структуры) характеризуются однородным распределением пор по размерам, высокими значениями пористости, удельной поверхности, большим объемом пор и, соответственно, повышенной адсорбционной емкостью. Открытая система пор MOF позволяет работать с высокими объемными скоростями газовых потоков. В то же время целенаправленный подбор структуры металл-органического каркаса позволяет решать практические задачи, связанные с «распознаванием» и связыванием специфических молекул, т.е. создавать мембранные материалы, отличающиеся селективностью по тому или иному газовому компоненту. Эти характеристики MOF в сочетании с регулярной кристаллической структурой обеспечивают новые возможности повышения эффективности композитных мембранных материалов на их основе.

Таким образом, цель диссертационной работы М. И. Барковой: разработка методов получения и физико-химическое исследование структуры и газоразделительных свойств новых композитных мембранных материалов на основе МОСР, включая мембраны с нанесенным селективным слоем и мембраны со смешанной матрицей (МСМ) на основе полимерных материалов с наночастицами MOF имеет важное научное и практическое значение.

Структура и объем диссертации М. И. Барковой соответствует требованиям, предъявляемым к квалификационным работам. Диссертация

состоит из введения, списка сокращений и обозначений, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы (119 наименований) и приложений. Работа изложена на 114 страницах печатного текста и содержит 52 рисунка и 11 таблиц.

Основные результаты диссертации нашли отражение в трех статьях в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов научных исследований.

Как свидетельствует анализ литературных данных, проведенный в диссертационной работе, практически отсутствуют сведения, посвященные методам синтеза металл-органических структур (MOF) непосредственно в матрице полимера, в том числе, методам приготовления *in situ*. Невыясненным вопросом остается также разработка надежных способов нанесения тонких непрерывных слоев MOF на поверхность носителей различной природы. Решение этой проблемы позволяет не только улучшить технологические показатели уже известных мембранных материалов, но и создать совершенно новые композитные материалы, которые обладают заданными газоразделительными характеристиками. Остается невыясненным ряд вопросов, касающихся повышения селективности (в том числе, молекулярно-ситовой) композитных мембранных материалов различного типа на основе MOF в процессах разделения различных газов.

Центральное место в диссертационной работе М. И. Барковой занимает разработка способов формирования металл-органических координационных полимеров с различными текстурными характеристиками и природой органических мостиковых лигандов на поверхности пористых носителей различной природы, а также в полимерных матрицах с целью их дальнейшего применения для селективного разделения газов. Несомненным достоинством

диссертационной работы М. И. Барковой является приготовление тонких непрерывных слоев МОСР на поверхности пористых керамических и полимерных носителей. В отличие от традиционных методик, предложенные способы приготовления нанесенных композитных мембран на основе МОСР не требуют применения повышенных температур и автогенного давления. Существенное внимание в работе уделяется изучению закономерностей формирования наночастиц цеолитоподобной цинк-имидазольной структуры ZIF-8 в матрице полимеров (PIM и полиимид) согласно подходу *in situ* для создания композитных мембран со смешанной матрицей.

В ходе выполнения диссертационной работы для получения сплошного покрытия поверхности композитной мембраны разработан метод стадийного темплатного синтеза металл-органического координационного полимера MOF-199 на предварительно сформированных центрах кристаллизации. Показано, что регулярная структура ультрамикропористого полимерного носителя на основе полиакрилонитрила способствует созданию более компактного и однородного слоя металл-органического полимера на его поверхности, в отличие от металлокерамической подложки, представляющей собой металлическую сетку с керамическим слоем, что приводит к повышению эффективности газоразделения при использовании нанесенных мембран на полимерной подложке. Для получения композитных мембранных материалов типа MCM изучены условия формирования наночастиц цеолитоподобной цинк-имидазольной структуры ZIF-8 в матрицах различной природы: а) высокопроницаемого и низкоселективного полимера с внутренней микропористостью PIM-1 и б) низкопроницаемого и высокоселективного стеклообразного полиимида 6FDA-ODA. Исследование методом ИК-спектроскопии композитных мембран типа MCM, ZIF-8/PIM-1 и ZIF-8/6FDA-ODA, полученных методом *in situ*,

позволило установить их структуру и показало наличие химического взаимодействия между ZIF-8 и полимерами PIM-1 и 6FDA-ODA.

Результаты исследований, проведенных в работе М. И. Барковой, имеют важное практическое значение. Получены новые мембраны с селективным слоем на основе металл-органических координационных полимеров MOF-199 и ZIF-8, нанесенных на металлокерамическую и полимерную подложку (полиакрилонитрил), характеризующиеся повышенной селективностью при газоразделении и механической прочностью в условиях эксплуатации. Разработан синтез *in situ* цеолитоподобной цинк-имидазольной структуры 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. Получены мембраны в виде пленок из композитных материалов со смешанной матрицей и измерена их газопроницаемость и селективность с использованием ряда стандартных газов.

Принципиальных возражений по работе нет. Вместе с тем по диссертации М. И. Барковой можно сделать ряд замечаний:

1. Толщина нанесенного слоя и размер частиц на основе металл-органических координационных полимеров были изучены методом СЭМ не для всех синтезированных образцов нанесенных мембран.
2. Было бы интересно изучить морфологию селективного слоя ZIF-8 на поверхности керамического и полимерного носителей после экспериментов по газоразделению, как это сделано для композитного мембранного материала MOF-199/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
3. В тексте диссертации выявлены незначительные грамматические ошибки.

В целом, сделанные замечания носят характер пожеланий, не снижают общей высокой оценки работы, не затрагивают основных положений и выводов диссертации.

### Заключение

Диссертация М. И. Барковой представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой решена **актуальная задача** по разработки новых композитных мембранных материалов на основе металл-органических координационных полимеров для процессов селективного разделения газов.

Даны рекомендации по использованию научных выводов по приготовлению мембранных материалов на основе металл-органических координационных полимеров с целью их дальнейшего использования в процессах селективного газоразделения.

Диссертационное исследование М. И. Барковой выполнено на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Работа написана хорошим литературным языком, приведенные таблицы и графики в полной мере иллюстрируют полученный экспериментальный материал. Представленные в работе исследования достоверны. Основные результаты и выводы диссертации вполне обоснованы и соответствуют изложенным экспериментальным данным.

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК.

**Автореферат, а также публикации** автора полностью отражают содержание и выводы диссертации, а также новизну и практическую значимость проведенного исследования.

Диссертация вносит не только определенный научный вклад, но и обладает **практической значимостью**. Основные положения и выводы диссертационной работы Барковой М.И. по теме «Получение и газоразделительные свойства композитных мембран на основе металл-органических координационных полимеров» могут быть использованы в

Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского (ИОХ РАН),  
Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева (ИНХС РАН),  
Институте химической физики им. Н.Н. Семенова (ИХФ РАН), на  
Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.

Диссертационная работа М. И. Барковой по тематике, предмету и  
методам исследований соответствует паспорту специальности 02.00.04–  
физическая химия.

По критериям актуальности, научной новизны и практической  
значимости диссертационная работа М. И. Барковой по теме «Получение и  
газоразделительные свойства композитных мембран на основе металл-  
органических координационных полимеров» соответствует критериям,  
предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9  
«Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденным  
постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г, а её автор М. И.  
Баркова безусловно, заслуживает искомой ученой степени кандидата  
химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Содержание диссертации и отзыв на нее обсуждены и одобрены на  
семинаре комплекса лабораторий гетерогенного ФГБУН ИХФ им. Н.Н.  
Семенова РАН, 8 июля 2014 г, протокол № 7.

Отзыв на диссертацию Барковой М.И. «Получение и  
газоразделительные свойства композитных мембран на основе металл-  
органических координационных полимеров» подготовлен заведующим  
лабораторией гетерогенного катализа ФГБУН ИХФ им. Н.Н. Семенова  
РАН доктором химических наук, профессором Корчаком В.Н.

д. х. н.

Корчак В. Н.