

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

На диссертацию Сусловой Екатерины Николаевны,
тема: «Процессы получения аэрогелей с люминофорами в сверхкритических
условиях и их интенсификация», научная специальность

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)

Актуальность работы. В настоящее время важным стратегическим направлением развития экономики Российской Федерации является развитие импортозамещения высокотехнологического цифрового оборудования, в том числе продукции со светоизлучающими OLED-дисплеями. Люминофоры, используемые в данных производствах, имеют существенный недостаток, а именно неустойчивость к факторам окружающей среды. В данной диссертационной работе предложено использовать аэрогели в качестве матриц-носителей люминофоров. Благодаря этому удастся не только сохранить качество и высокую чистоту люминофоров, но и получить новые функциональные люминесцентные материалы.

Кроме того, в работе предложен метод интенсификации процессов получения аэрогелей путем их проведения и совмещения в одном аппарате высокого давления. Предложенный метод позволит не только получать материалы требуемого качества, но и снизить затраты времени и реагентов при производстве аэрогелей с люминофорами.

Как отмечено автором, работа выполнена в рамках государственного задания при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Это является дополнительным подтверждением востребованности и актуальности представленной темы в научном сообществе.

В рамках диссертационной работы была **поставлена и достигнута цель**, включающая проведение исследований и интенсификацию процессов получения аэрогелей с люминофорами в сверхкритических условиях.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые был проведен синтез люминофоров на основе 8-гидроксихинолина в объеме аэрогелей с

применением сверхкритических технологий. Исследованы физико-химические, структурные и люминесцентные характеристики полученных материалов и установлены их зависимости от параметров проведения процессов получения.

Исследована кинетика фазовых переходов многокомпонентных систем в при различных условиях проведения процесса. Полученные данные использовались в дальнейших экспериментальных исследованиях интенсификации процессов получения аэрогелей с люминофорами.

Проведены экспериментальные исследования процессов гелеобразования и замены растворителя в среде диоксида углерода. Полученные результаты использовались при исследованиях совмещенных процессов получения аэрогелей с люминофорами в одном аппарате под давлением.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработаны методики получения аэрогелей с люминофорами тремя способами: внедрение готовой формы люминофора в структуру гелей перед этапом сверхкритической сушки; синтез люминофора непосредственно в объеме аэрогелей – на этапе сверхкритической сушки и с применением сверхкритической адсорбции. Исследования полученных материалов первым способом были подтверждены регистрацией Патента РФ №2757593.

С помощью представленных способов были получены органические аэрогели с люминофорами, которые могут быть использованы в медицине и фармацевтике для диагностики заболеваний, так как они являются биосовместимыми и нетоксичными для человека.

Автором были получены зависимости кинетических характеристик многокомпонентных систем от параметров проведения субкритических процессов. Полученные данные позволяют сократить ресурсы и время, затрачиваемые на процессы получения аэрогелей различной природы, в том числе с люминофорами.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов. Достоверность работы подтверждается достаточным объемом

экспериментальных данных, полученных с применением современных аналитических методов и стандартизированных методик. При аналитических исследованиях образцов было использовано множество общепринятых методов: азотной порометрии; сканирующей, просвечивающей и просвечивающей растровой электронной микроскопии; гелиевой пикнометрии; спектрофлуометрии; масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. В работе использованы известные методы математического и компьютерного моделирования.

Научные положения апробированы на международных и российских конференциях, опубликованы научные статьи в рецензируемых изданиях.

Анализ основных положений диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 224 наименований и 2 приложений. Общий объем составляет 209 страниц печатного текста, включая 49 таблиц и 81 рисунок.

Во введении отражены и обоснованы актуальность, научная новизна, практическая значимость и цель работы. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы. Представлены методы получения и перспективные области применения неорганических (на основе диоксида кремния), органических (на основе полисахаридов), гибридных и функциональных аэрогелей. Рассмотрены особенности проведения отдельных процессов получения аэрогелей, а именно процесса замены растворителя в гелях. Представлены наиболее популярные уравнения состояния и правила смешения, использующиеся при определении физико-химических и равновесных свойств многокомпонентных систем. На основании литературного обзора были сформулированы задачи диссертационной работы.

Во второй главе представлены результаты экспериментальных исследований процессов получения неорганических (на основе диоксида кремния) и органических (на основе альгината натрия, хитозана и пектина)

аэрогелей, в том числе с люминофорами. Аэрогели с люминофорами были получены тремя различными способами. Первый способ подразумевает внедрение готовой формы люминофора непосредственно в структуру аэрогелей за счет его диффузии из раствора. Второй и третий способы – новые способы синтеза люминофора в объеме аэрогелей с помощью сверхкритических технологий: на этапе сверхкритической сушки и с применением сверхкритической адсорбции. В результате экспериментальных исследований было получено порядка 90 экспериментальных образцов, для которых были проведены аналитические исследования. Были установлены зависимости «структура-свойство», с применением которых могут быть получены материалы с заданными физико-химическими и люминесцентными характеристиками.

Третья глава посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию массообменных процессов в суб- и сверхкритических условиях, которые возникают при получении аэрогелей различной природы с люминофорами.

Представлены результаты экспериментального и теоретического исследования кинетики фазовых переходов двухкомпонентной системы «изопропанол – диоксид углерода» при различных параметрах проведения процесса. В результате были получены кинетические параметры системы, которые были использованы в дальнейших исследованиях совмещенных процессов получения аэрогелей с люминофорами под давлением.

В рамках работы было проведено математическое моделирование фазовых диаграмм многокомпонентных систем «изопропанол – диоксид углерода», «вода – диоксид углерода» и «изопропанол – вода – диоксид углерода». С помощью полученных данных проводилось дальнейшее исследование процесса замены растворителя в гелях под давлением.

В четвертой главе представлены результаты исследований совмещенных процессов получения аэрогелей с люминофорами под давлением.

Автором был исследован процесс гелеобразования раствора альгината натрия в среде диоксида углерода. В результате были получены гели, не отличающиеся по своим свойствам от материалов, гелеобразование которых осуществлялось при нормальных условиях.

Представлены экспериментальные исследования процесса замены растворителя в гелях под давлением. Было исследовано два режима проведения процесса: через гетерогенную область и через гомогенную область фазовой диаграммы трехкомпонентной системы «изопропанол – вода – диоксид углерода». Основываясь на результатах, автором был предложен режим проведения процесса через гомогенную область, обеспечивающий получение материалов требуемого качества.

В завершении были исследованы совмещенные процессы гелеобразования, замены растворителя, внедрения люминофора и сверхкритической сушки в одном аппарате. В результате, благодаря уменьшению количества циклов загрузки и разгрузки оборудования, были получены материалы высокой чистоты. Кроме того, удалось сократить затраты реагентов в 5.5 раз и продолжительность процессов получения аэрогелей с люминофорами в 4 раза, по сравнению с процессами, проводимыми при нормальных условиях.

Выводы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации. Автореферат диссертации в полном объеме соответствует содержанию диссертационной работы.

Публикации, отражающие основное содержание диссертации. Основное содержание диссертации с достаточной полнотой отражено в 19 печатных работах, из них 3 в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Получен 1 патент.

Замечания по работе.

1. Не совсем понятно, почему для получения гидрофильных неорганических аэрогелей использовали только одностадийную замену растворителя, а для получения гидрофобных неорганических аэрогелей – и одностадийную и пошаговую.

2. В пункте 2.4. написано «Так как в гидрофильных гелях растворителем выступает ИПС, в котором Alq3 имеет ограниченную растворимость, то необходимо провести замену растворителя в гелях. В данной работе замену растворителя проводили на ацетон, так как растворимость Alq3 в нем значительно выше [204].» Для гидрофобных гелей так же произведена замена растворителя с гексана на ацетон. При этом, для органических гелей на основе полисахаридов: «В качестве растворителя был выбран изопропанол, так как при замене на ацетон происходила значительная усадка гелей, возможно, из-за разрушения или растворения цепочек полисахаридов.» При этом, в работе не указано, рассматривались ли какие-то альтернативы изопропиловому спирту кроме ацетона, в которых люминофор хорошо растворим.

3. В п. 2.4.2 и 2.4.3 рассмотрен синтез люминофора в объеме образца при помощи процессов сверхкритической сушки и сверхкритической адсорбции только для неорганических аэрогелей, при этом упоминаний о возможности и целесообразности реализации данных процессов для органических аэрогелей нет. Было бы логично либо рассмотреть данный вопрос, либо показать и обосновать нецелесообразность применения этой технологии к органическим аэрогелям.

4. На схеме установки объемом 2 л для проведения сверхкритических процессов (рис. 2.8, с. 76, а также на рис. 2.11, с. 78) и ТС и ТІ обозначены, как датчик температуры, хотя по ГОСТ 21.208-2013 ТС – регулятор температуры, а не датчик.

5. В главе 2 описан синтез люминофоров непосредственно внутри пористой структуры аэрогелей с применением сверхкритических технологий. Были апробированы два способа синтеза: синтез, совмещенный с процессом

сверхкритической сушки и синтез с применением процесса сверхкритической адсорбции, при этом в обоих вариантах наилучшие результаты показало использование гидрофобных аэрогелей. Было бы интересно сравнить 2 способа в аспекте свойств полученного продукта и провести экономический анализ, сделав вывод о том, какой из двух предложенных способов наиболее перспективен для промышленного внедрения технологии.

6. В главе 2 отмечено, что планируется патентование способа синтеза люминофоров на основе 8-hq в сверхкритических условиях. Это вызывает вопрос, была ли уже подана заявка на патент, ведь если это один из основных научных результатов диссертации, то он должен быть апробирован на конференциях и в научных публикациях, но, в то же время, наличие опубликованных в открытом доступе данных может быть основанием отказа в регистрации патента.

7. На стр. 127 отмечено, что для исследования кинетики фазовых переходов использовали фотографические изображения системы с шагом в 2 секунды, по которым определялся объем жидкой фазы в определенный момент времени. Для этого на каждом изображении определялась высота жидкой фазы h и диаметр аппарата d (рисунок 3.1). Очевидно, что диаметр аппарата не изменяется во времени (масштаб изображения в системе видеофиксации меняться в ходе опыта тоже не должен), поэтому нет смысла его определять на каждом изображении с интервалом 2 с – реально изменяется только высота слоя образца.

8. В главе 3 моделирование фазового равновесия проводилось с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона совместно с модифицированными правилами смещения Ван-дер-Ваальса, поскольку оно показало достаточно точное описание рассмотренных 2-х компонентных систем. Однако, в сравнении с двухкомпонентными системами «изопропанол – диоксид углерода» и «вода – диоксид углерода», для которых средняя относительная ошибка между экспериментальными и расчетными данными составила 2.65% и 3.58% соответственно, средняя относительная ошибка для

трехкомпонентной системы составила уже 8.56%, в связи с чем пришлось при математическом моделировании фазового равновесия дополнительно учитывать и определять коэффициенты бинарного взаимодействия между компонентами. В таблице 1.1 описаны уравнение состояния для околокритической и критической области (№6) и Модифицированное уравнение Ли-Кеслера (№7), которые подходят для исследуемых диапазонов температур и давлений и, при этом, по данным той же таблицы, дают отклонение расчётных данных от экспериментальных менее 1% и до 0,5% соответственно. Из описания в работе не совсем понятно почему было выбрано уравнение Пенга-Робинсона, а не одно из них.

9. В главе 4 в рамках интенсификации процессов получения аэрогелей с люминофорами предложено проводить замену растворителя в том же аппарате высокого давления, что и процесс сверхкритической сушки. Так же отмечено, что, внедрение данной технологии позволит получить высокочистые материалы в одном аппарате, значительно снизить капитальные затраты на организацию промышленного производства аэрогелей за счет проведения нескольких стадий процесса в одном аппарате. Кроме того, эксплуатационные расходы также могут быть снижены за счет уменьшения потребления органических растворителей. На мой взгляд было бы интересно рассмотреть в рамках диссертации пример такой технологической схемы промышленного производства с соответствующим технико-экономическим расчётом, подтверждающем приведенное в главе 4 утверждение о сокращении капитальных и эксплуатационных затрат.

Заключение. Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Диссертационная работа Сусловой Екатерины Николаевны «Процессы получения аэрогелей с люминофорами в сверхкритических условиях их интенсификация» является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены научно-обоснованные технологические решения проведения и интенсификации процессов получения новых аэрогелей с

люминофорами, имеющие существенное значение для развития импортозамещения в Российской Федерации, что соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 (с последующими изменениями и дополнениями), пунктам «Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», а автор диссертации – Суслова Екатерина Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Официальный оппонент

Доцент «Кафедры процессов и аппаратов
химических технологий имени Гельперина Н.И.»
«МИРЭА – Российского технологического
университета»,
к.т.н., доцент

Таран Юлия Александровна

Юлия Александровна
2022

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»
РТУ МИРЭА

119571, ЦФО, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86, телефон: +7(499)215-65-65

E-mail: taran_yu@mirea.ru

Подпись Ю.А. Таран удостоверяю

Первый проректор РТУ МИРЭА



Н.И. Прокопов
Н.И. Прокопов