

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Санкт-Петербургский  
государственный технологический институт  
(технический университет)» (СПбГТИ(ТУ))

Шевчик А.П.

«07» ноября 2022 г.



**Отзыв ведущей организации –**

**Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (СПбГТИ(ТУ))**

на диссертацию Суловой Екатерины Николаевны

«Процессы получения аэрогелей с люминофорами в сверхкритических условиях и их интенсификация», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)

#### **Актуальность темы диссертации**

Развитие наукоемких технологий, разработка новых востребованных промышленностью материалов являются важнейшими задачами для развития экономики Российской Федерации. В частности, это касается разработки и получения новых гибридных и функциональных наноматериалов, к которым непосредственно относятся аэрогели и изделия на их основе. Аэрогель представляет собой высокопористую матрицу низкой плотности с развитой внутренней поверхностью, образованной пораами наноразмера. Указанные отличительные свойства аэрогеля позволяют использовать его в качестве высокоэффективной тепло- и звукоизоляции, носителя активных веществ, эффективного сорбционного материала, в катализе.

Одно из перспективных применений аэрогеля – использование его в качестве матрицы-носителя металлорганических люминесцентных соединений. Такие соединения используются для производства энергоэффективных источников освещения, OLED панелей, биосенсоров, маркеров. Во всех случаях при практическом применении люминофоров требуются дополнительные мероприятия для их защиты от воздействия

окружающей среды, так как они подвержены быстрому окислению кислородом воздуха, особенно в присутствии водяных паров. Ввиду высокой прозрачности, низкого коэффициента преломления света и особенных структурных характеристик аэрогеля, его применение как основы для получения новых люминофорных материалов может решить отмеченную проблему их деградации. Аэрогель, как матрица-носитель, позволяет защитить люминесцентные соединения от воздействия окружающей среды. Кроме того, его применение может значительно снизить себестоимость производства, увеличить срок службы самих материалов. В рассматриваемой диссертационной работе проведена масштабная экспериментальная работа по исследованию процесса получения люминофорных материалов на основе аэрогелей. В процессе разработки нового материала предложен новый и эффективный способ синтеза люминофорных соединений с применением сверхкритических технологий. Новые разработки защищены патентом на изобретение.

Технология получения материалов на основе аэрогелей является многостадийной, ее реализация требует использования металлоемкого и высокотехнологичного оборудования. Многие из этапов технологии могут быть реализованы с применением сверхкритического диоксида углерода в качестве основной среды. Это значительно повышает их интенсивность и может быть успешно использовано для получения материалов с ранее недостижимыми свойствами. При получении люминофорных материалов на основе аэрогелей можно выделить следующие стадии: гелеобразование, замена растворителя, сверхкритическая сушка, синтез или внедрение люминофорного соединения в поры аэрогеля. Все указанные этапы глубоко изучены в рассматриваемой диссертационной работе и с фундаментальной, и с прикладной точки зрения. С целью интенсификации технологии предложено проведение всех процессов последовательно в одном аппарате.

Полученные в ходе диссертационной работы Суловой Е.Н. результаты являются актуальными и перспективными, они вносят неocenимый вклад в развитие технологий получения новых гибридных и функциональных наноматериалов и сверхкритических технологий. Перспективным представляется внедрение полученных результатов в промышленность.

### **Основное содержание работы**

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

**Введение** работы раскрывает ее актуальность, отражает новизну и практическую значимость, выделяет основные положения, выносимые на защиту. Введение включает также постановку цели и задач исследования.

**В первой главе** проведен анализ базовой и современной научно-технической литературы по теме исследования. Изучены существующие способы получения неорганических и органических аэрогелей, описаны их свойства и возможности применения. Приведены примеры использования аэрогелей в качестве матриц-носителей для создания новых гибридных материалов на их основе. Представлена информация об особенностях всех этапов получения аэрогелей. Изучены фундаментальные аспекты расчета физико-химических свойств многокомпонентных систем под давлением. Рассмотрены модели расчета фазового равновесия и кинетики фазовых переходов для многокомпонентных систем в суб- и сверхкритических условиях. На основании литературного обзора сформулированы цель и задачи исследования, предложена стратегия решения этих задач.

**Во второй главе** представлены результаты экспериментальных исследований по получению люминофорных материалов на основе аэрогелей. В первую очередь получены неорганические и органические аэрогели, изучена зависимость их структурных характеристик от параметров процесса получения. Показана возможность получения материалов с заранее заданными свойствами.

Показана возможность использования указанных аэрогелей для получения новых люминофорных материалов. При этом предложены три разных способа их получения.

В рамках первого способа люминесцентное соединение внедряется в аэрогель до сверхкритической сушки путем диффузии из раствора. В ходе сверхкритической сушки сушильный агент, диоксид углерода, выступает в качестве антирастворителя и люминофорное соединение остается внутри аэрогелевой матрицы.

Второй и третий способы отличаются тем, что люминесцентное соединение синтезируется непосредственно внутри пор аэрогеля. В ходе синтеза идет химическая реакция поливалентного катиона с 8-гидроксихинолином с образованием люминесцентного комплекса и воды. В качестве поливалентного катиона используется бор, который заранее внедряется в аэрогелевую матрицу до сверхкритической сушки из борной кислоты путем ее диффузии из раствора. Второй способ реализуется на стадии сверхкритической сушки. Для этого в аппарат высокого давления загружается алкоголь (гель в изопропиловом спирте) с катионом и 8-гидроксихинолином. После набора давления 8-гидроксихинолин растворяется в среде сверхкритического диоксида углерода и имеет

место химическая реакция синтеза непосредственно внутри геля. Побочный продукт – вода – отводится вместе с изопропиловым спиртом.

Для реализации третьего способа используется сверхкритическая адсорбция. Аэрогель с катионом уже после сверхкритической сушки помещается в аппарат для адсорбции вместе с 8-гидроксихинолином. После набора давления 8-гидроксихинолин растворяется в среде сверхкритического диоксида углерода и происходит химическая реакция синтеза непосредственно внутри геля. Для улавливания побочного продукта, воды, используется осушитель. При использовании второго и третьего способов по окончании реакции получается люминофорный материал на основе аэрогеля с включенным люминесцентным соединением.

В результате проведенной работы получено около ста образцов с использованием органических, неорганических, гидрофильных и гидрофобных аэрогелей. Изучены структурные и люминесцентные характеристики всех образцов. Сделан вывод, что полученный материал обладает эффективной люминесценцией, он может быть успешно использован для различных назначений.

**Третья глава** посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию фазовых состояний, кинетики массообменных процессов, сопровождающих получение аэрогелей с люминофорами.

Представлены экспериментальные кривые кинетики фазовых переходов в многокомпонентных системах под давлением при различных температурах и давлениях. Было проведено их теоретическое исследование для определения кинетических параметров изученных систем. С помощью полученных данных можно определять время, необходимое для проведения различных массообменных процессов под давлением.

Теоретически изучены фазовые равновесия в многокомпонентных системах под давлением. Предложена модель и на ее основе разработана компьютерная программа, позволяющая рассчитать фазовые диаграммы для двух и трехкомпонентных систем.

Полученные в этой главе результаты могут быть востребованы для ускорения инженерных расчетов при реализации сверхкритических технологий. Они использованы автором для последующих исследований по совмещению процессов в одном аппарате.

**В четвертой главе** представлены результаты экспериментальных исследований по совмещению различных процессов получения аэрогелей с люминофорами в одном аппарате. Для этого, в первую очередь, изучена возможность реализации каждого из процессов под давлением в среде сверхкритического диоксида углерода.

Изучен способ гелеобразования раствора альгината натрия в среде диоксида углерода. При этом получены гели заданной формы с варьированием соотношений

используемых реагентов. Показано, что конечные характеристики разработанного материала соответствуют характеристикам аэрогелей, получаемых по традиционному способу гелеобразования.

Проведены экспериментальные исследования процесса замены растворителя под давлением в среде диоксида углерода. Для этого использованы полученные ранее расчетные данные о фазовом равновесии таких систем. Предложена наиболее подходящая рабочая линия процесса замены растворителя. Показано, что применение такого способа позволяет значительно увеличить интенсивность процесса замены растворителя.

В итоге была экспериментально подтверждена возможность проведения всех отмеченных процессов в одном аппарате с получением материалов требуемого качества. Показано, что последовательное проведение (названное автором совмещением) всех процессов в одном аппарате позволяет существенно снизить затраты на необходимые реагенты и продолжительность процесса.

**Заключение** содержит основные результаты работы и выводы.

### **Научная новизна диссертации**

1. Предложен новый способ синтеза люминофорного соединения в объеме аэрогелевой матрицы с применением сверхкритических технологий. В ходе экспериментального исследования изучено влияние параметров процесса на конечные свойства получаемых новых материалов.

2. Экспериментально изучена кинетика фазовых переходов в многокомпонентных системах под давлением. Выявлено замедление скорости массообменных процессов при наличии высокопористой матрицы геля в сверхкритическом флюиде.

3. Проведены исследования процесса гелеобразования и замены растворителя в аэрогелях под давлением в среде диоксида углерода. Установлена связь между фазовым равновесием в рассматриваемых системах и ходом процесса замены растворителя под давлением.

4. Проведено исследование возможности интенсификации процессов получения аэрогелей с люминофорами путем последовательного проведения этапов гелеобразования, замены растворителя и сверхкритической сушки в одном аппарате.

### **Практическая значимость диссертации**

1. Разработаны новые способы получения люминофорных материалов на основе аэрогелей: (1) с внедрением люминофора на этапе замены растворителя, (2) синтез люминофора на этапе сверхкритической сушки, (3) синтез люминофора с применением

сверхкритической адсорбции (Патент РФ №2757593). Разработанные новые материалы на их основе можно использовать при производстве эффективных источников освещения.

2. Полученные органические аэрогели с люминофорами можно применять в качестве медицинских изделий для диагностики и терапии социально значимых заболеваний.

3. Установленная автором зависимость коэффициента массопередачи в многокомпонентных системах под давлением от их параметров позволит сократить продолжительность массообменных процессов и ресурсы, необходимые для их проведения при получении аэрогелей различной природы.

### **Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов**

Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертационной работы Суловой Е.Н. подтверждаются значительным объемом аналитических данных, полученных с помощью современного оборудования и признанных методик исследования свойств материалов и веществ.

Полученные в ходе работы результаты не противоречат данным современной научно-технической литературы. Кроме того, работа была апробирована на международных и российских научно-практических конференциях. По теме диссертации опубликовано 18 печатных работ, из них 3 в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и/или Scopus. Получен 1 патент на изобретение.

### **Рекомендации к практическому использованию результатов**

Полученные в диссертационной работе оригинальные результаты теоретических и экспериментальных исследований могут быть использованы для последующего внедрения в производство. В особенности это относится к новому люминофорному материалу на основе аэрогеля, который может быть использован как основной элемент энергоэффективного источника освещения, как новая форма хранения люминесцентных веществ. Кроме того, предложенный в работе метод интенсификации путем последовательного проведения всех процессов получения аэрогелей с люминофорами в одном аппарате в среде диоксида углерода под давлением, может быть реализован при производстве различных материалов на основе аэрогелей. Это позволит снизить себестоимость продукции и, следовательно, расширить возможности применения аэрогелей. Указанные результаты могут быть в дальнейшем апробированы при производстве аэрогелей в компании ООО «Ниагара».

Полученные результаты фундаментальных исследований: изучение фазовых равновесий, кинетики фазовых переходов, зависимости «состав-структура-свойство» при

получении люминофорных соединений – крайне востребованы для развития сверхкритических технологий и технологий получения новых гибридных и функциональных наноматериалов.

Полученные образцы люминофорных материалов отличаются эффективными люминесцентными характеристиками. С помощью их показано, что аэрогели востребованы для использования в качестве носителей люминесцентных веществ. В дальнейшем необходимо продолжение работы с целью расширения спектра возможных для внедрения в аэрогели веществ, расширения областей применения получаемых гибридных люминофорных материалов.

Теоретические и практические положения диссертационной работы могут быть использованы в учебном процессе высших учебных заведений по следующим направлениям: «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», «Наноинженерия», «Химическая технология», «Современные процессы и аппараты».

#### **Замечания по работе**

1. Изучение влияния свойств аэрогелей на процесс люминесценции не проводилось.
2. В работе разработаны довольно простые математические модели фазового равновесия (п. 3.3 диссертации). Было бы целесообразно составить и решить дифференциальные уравнения, например, для процесса фазовых переходов, описанных в п. 3.1, с описанием кинетики роста высоты жидкой фазы (задача Стефана через подвижную границу). Результаты моделирования можно было бы сравнить с экспериментальными данными.
2. В уравнении (3.6) (с. 135 диссертации) некорректно указаны размерности количества вещества, переходящего из одной фазы в другую ( $\text{кг/сек}\cdot\text{м}^2$ ), а также коэффициента массопередачи, ( $\text{кг}\cdot\text{м}^2$ ). Размерности концентрации даны в мольных или массовых долях (в диссертации не указано), а коэффициент массопередачи выражен через единицы массы, то есть нарушено соответствие единиц.
3. Использованная в диссертации трактовка последовательности операций, проводимых в одном аппарате, как «совмещенные процессы» (п. 4.3 диссертации) не соответствует общепринятой терминологии, устоявшейся в отечественной и зарубежной литературе. Под совмещенными процессами подразумевают процессы, протекающие в одном объеме одновременно.
4. Отсутствуют технико-экономические показатели полученных продуктов, что не позволяет сделать однозначный вывод о достоинствах разработанных технологий.

5. Рассматриваемые в диссертации методы и подходы, а также разрабатываемые на их основе технологии исследованы в основном на экспериментальном уровне. Было бы целесообразно более глубоко разработать теоретическое обоснование исследованных процессов, на основании которого можно было бы получить инженерную методику расчета.

**Общая характеристика работы и соответствие диссертации критериям,  
установленным Положением о присуждении ученых степеней**

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий в части: «фундаментальные разработки в изучении явлений переноса энергии и массы в технологических аппаратах», «способы, приемы и методология исследования гидродинамики движения жидкости, газов, перемещения сыпучих материалов, исследование тепловых процессов в технологических аппаратах и технологических схемах, исследования массообменных процессов и аппаратов», «методы изучения химических процессов и аппаратов, совмещенных процессов», «принципы и методы синтеза ресурсосберегающих химико-технологических систем с оптимальными удельными расходами сырья, топливно-энергетических ресурсов и конструкционных материалов».

Отзыв заслушан и обсужден на заседании кафедры оптимизации химической и биотехнологической аппаратуры 26 октября 2022 года, протокол №6.

### Заключение

Диссертационная работа Сусловой Е.Н. на тему: «Процессы получения аэрогелей с люминофорами в сверхкритических условиях и их интенсификация» полностью соответствует «Положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, направленные на разработку новых аэрогелей с люминофорами и интенсификацию процессов их получения с применением сверхкритических технологий, что имеет существенное значение для развития экономики страны.

Автор работы, Сулова Екатерина Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Председатель,  
профессор кафедры оптимизации  
химической и биотехнологической аппаратуры,  
профессор, д.т.н.



И.В. Доманский

Секретарь



Е.Г. Аксенова