

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Тарасова Егора Александровича
«Взаимодействие нанообъектов на основе углерода
с компонентами природного газа», представленную
на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук
по специальности 01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы

Актуальность темы.

Развитие численных методов для описания процессов разделения газовых смесей на мембранах с различной внутренней и поверхностной структурой необходимо для создания новых эффективных методов сепарации гелия и водорода. Использование моделей мембран состоящих из различного типа углеродных наноструктур является предметом интенсивного внимания ученых, занимающихся экспериментальными и теоретическими исследованиями. Перспективность углеродных наноструктур обусловлена многообразием аллотропных модификаций углерода и широким спектром свойств углеродных наноструктур. Фуллерен, углеродные нанотрубки, графен – уникальные материалы, которые могут быть использованы в качестве структурных блоков в различных электрических и механических системах. На настоящий момент существует большое количество методов синтеза различных углеродных наноструктур, и активно ведется поиск возможных их приложений в различных областях. Однако, экспериментальные исследования зачастую очень трудоемки и определяются большим количеством параметров системы, выделить определяющий их которых достаточно сложно. В данном случае теоретические предсказания об эффективности каркаса состоящего из углеродных наноструктур, для выделения из газовых смесей легких компонент, таких как гелий и водород необходимы как для понимания физических процессов, так и для обоснования направления экспериментальных поисковых исследований.

Основными задачами диссертационной работы являлись:

1. Создание математической модели взаимодействия молекулы (атома) с множеством фуллереновых частиц.
2. Создание математической модели расстановки узлов на фуллереновой сфере.
3. Разработка методики расчета относительной и абсолютной проницаемостей различных укладок открытых одностенных и двухстенных нанотрубок.
4. Разработка схемы для подсчета количества сорбционных молекул около нанотрубок и фуллеренов.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения. Список использованных источников и литературы содержит 93 источника.

Во введении приводится актуальность темы диссертационного исследования, степень разработанности данной тематики, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость результатов работы, представлены положения, выносимые на защиту. Также приведена структура диссертации и отмечен личный вклад автора.

В первой главе соискатель приводит историю открытия, свойства, методы получения и применение аллотропных модификаций углерода, таких как графен, фуллерены и углеродные нанотрубки.

Вторая глава посвящена наиболее часто встречаемым потенциалам межмолекулярного взаимодействия, приведены свойства природного газа, его состав и физические параметры основных компонент. Отдельной частью главы является представление модифицированного потенциала Леннарда–Джонса и его применение для описания простейшего энергетического барьера. Расчетами был найден размер пор материала, обеспечивающий прохождение атомов гелия и не прохождение более крупных молекул метана, азота и других газов. В параграфе 2.6 представлена математическая модель взаимодействия перемещающейся молекулы с множеством фуллереновых частиц.

В третьей главе изложены результаты математического моделирования взаимодействия фуллереновой частицы с различными компонентами природного

газа. Была рассмотрена континуальная модель фуллереновой частицы C_{60} . В параграфе 3.3 был описан процесс прохождения молекул через пористую сферическую графеноподобную структуру. Предполагая, что поверхностная плотность атомов углерода в такой структуре в два раза меньше, чем в обычном графене, можно рассматривать подобную частицу как основу для материала с выраженной селективностью в отношении разделения газовых смесей. В параграфе 3.4 диссертационного исследования представлена механическая модель расстановки узлов по фуллереновой сфере. В параграфе 3.5 рассмотрено сорбционное движение молекул и атомов при псевдооднородном заселении фуллереновой сферы. В параграфе 3.6 представлено расположение узлов атомов углерода на фуллереновой сфере. В параграфах 3.7 и 3.8 приведено определение доли частиц попавших в сорбционную зону фуллерена, а так же определение количества сорбционных молекул.

В **четвертой главе** диссертационного исследования приведен расчет взаимодействия молекул и атомов компонент природного газа с углеродными нанотрубками и материалами на их основе (представленных в виде укладок этих трубок). В параграфе 4.1 автором рассмотрена одностенная углеродная нанотрубка, поле потенциала которой оказывало влияние на движение молекул по оси нанотрубки. Расчет потенциала взаимодействия был выполнен с использованием формализма модифицированного LJ-потенциала. В параграфе 4.2 рассмотрены закрытые углеродные нанотрубки. Использовано континуальное описание энергии воздействия от углеродных графеновых структур. В таком подходе закрытая трубка состоит из открытой цилиндрической части и двух фуллереновых полусфер. Такую нанотрубку можно рассматривать как скрученную и замкнутую на себя графеновую сеть, закрытую с обеих сторон фуллереновыми полусферами, а потом сглаженную в отношении распределения энергии по её поверхности. В параграфе 4.3 и 4.4 был описан метод эквивалентного бесконечного однородного слоя для оценки вероятности прохождения молекул через подобный слой. Метод заключается в нахождении 2D-однородного распределения энергии слоя и в решении 1D-задачи прохождения молекул через

слой, а также определении доли прошедших молекул на основании данных о минимальных скоростях прохождения, а также данные о максвелловском распределении молекул по скоростям. В параграфе 4.5 показана связь относительной проницаемости с абсолютным её значением, которое зависит от температуры и давления. В параграфе 4.6 рассмотрены различные укладки одно и двухстенных углеродных нанотрубок и, с использованием метода бесконечного однородного слоя и проведена оценка их проницаемости в отношении компонент природного газа. В параграфе 4.7 представлен порядок определения доли частиц, попавших в сорбционную зону закрытой нанотрубки.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе. Результаты и выводы исследования соответствуют поставленным целям и задачам.

Основными результатами диссертационной работы являются:

1. Автором была создана новая математическая модель взаимодействия молекул и атомов с фуллереновыми частицами, а также с нанотрубками.

3. Впервые, коллективом с участием автора, была создана и реализована методика расчета относительной и абсолютной проницаемости упаковок открытых одностенных и двухстенных нанотрубок.

4. Получены результаты по схеме подсчета количества сорбционных молекул около нанотрубок и фуллеренов.

5. Показано, что низкотемпературная фаза фуллерита и слои образованные упаковками углеродных нанотрубок, могут быть использованы для разделения метано-гелиевых газовых смесей.

Полученные Е. А. Тарасовым результаты являются необходимыми для решения практических задач выделения легких компонент из смесей природного газа. Данные технологии востребованы в процессах получения гелия, водорода, конверсии природного газа. Автором развита модель и проведены расчеты проницаемости наноструктурированных мембран из углеродных материалов. Эффективность представленной модели подтверждается наличием акта внедрения

методики расчёта проницаемости ультратонких квазиоднородных нанопористых слоев.

Достоверность полученных результатов обоснована применением подходов и методов классической механики. Использованием экспериментально апробированных потенциалов для описания физических процессов, оценкой погрешности расчетов, тестированием вычислительных алгоритмов.

Тема и содержание диссертации соответствуют специальности 01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы по областям исследования «Динамика разреженных газов и молекулярная газодинамика» (п. 5 паспорта специальности), «Аналитические, асимптотические и численные методы исследования уравнений кинетических и континуальных моделей однородных и многофазных сред (конечно-разностные, спектральные, методы конечного объема, методы прямого моделирования и др.).» (п. 18 паспорта специальности).

По теме диссертации Е.А. Тарасовым опубликовано 13 работ, в том числе 3 статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, 4 статьи в зарубежных научных изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus, 1 свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ, 5 публикаций в сборниках материалов научного семинара, международных и всероссийских (в том числе с международным участием) научных и научно-практических конференций.

Несмотря на высокое качество работы и значительный объем представленных в диссертации результатов, к диссертации имеются следующие замечания:

1. Не вполне удачно, по мнению рецензента, составлен литературный обзор (глава 1 диссертации), содержащий много материала, относящегося к истории исследования углерода и методам синтеза углеродных наноструктур. Данная глава состоит главным образом из заимствованных источников (уровень заимствования 58%). Большинство заимствований произведено блоками из интернет ресурсов, зачастую излишне популяризирующих объект обзораемых исследований.

Например, спирт и вода вполне воспринимаются в научной среде в качестве химических реактивов. Присутствует ряд не корректных утверждений, таких как: «как из-за *гидрофильности графита* молекулы воды проникают внутрь» (графит – гидрофобен, а окисленный нет); «синтез углеродных нанотрубок в основном производится методом термического распыления графитовых электродов в плазме дугового разряда» (в настоящее время основные методы CVD); параметры процесса термического распыления, приведенные в обзоре не являются типичными, для коммерческого синтеза УНТ дуговым методом. Несмотря на большое количество заимствований из интернет обзоров, ссылки приводятся на оригиналы статей, а не источник заимствования. Таким образом, складывается впечатление, что данная глава не достаточно проработана автором, что видимо, объясняется тем, что область интересов автора смещена к теоретическим представлениям описания межмолекулярных взаимодействий.

2. Термин «пористая сферическая графеновая структура», представляется некоторой теоретической абстракцией, основанной на утверждении автора (бездоказательном, отсутствует ссылка) на экспериментальный результат синтеза графена с регулярными дефектами определенного размера, в виде отсутствия двух углеродных колец, и представлении о строении фуллерена. Сложно представить физический объект описываемый автором и мотивацию постановки данной задачи.

3. В главе 4, при анализе эффекта разделения сравниваются различные плотности упаковок углеродных нанотрубок, при этом расстояние между углеродными нанотрубками приводится от 3 ангстрем, что меньше расстояния между слоями в графите, есть ли экспериментальные свидетельства возможности столь плотной упаковки УНТ?

4. Ряд претензий можно предъявить к оформлению диссертации:

Стр. 4 предложение «Эффективным средством создания отверстий в графене является получение точечных дефектов с использованием электронных пучков, которые потом объединяются в более крупные sp^2 -гибридизации, сохраняющихся в виде постоянных дефектов структуры [8]» в текущей формулировке говорит о том, что пучки объединяются в sp^2 -гибридизации.

Стр.5 «Кроме того, стоит отметить работу С. А. Новопашина [25] и патенте [26], где рассмотрена возможность получения углеродных наноразмерных частиц с использованием метана и углеводородного газа, что позволит синтезировать необходимые мембраны из очищенного метана.» не совсем понятно, почему это стоит отметить в данном контексте, патенте – нужно заменить на патент, в чем различие метана и углеводородного газа?

Стр. 7 «...глобальной цели; состояла в разработке...» должно быть «...цели, состоящей ...» или «...цели, которая состояла...»

Стр. 21 «много стенных» следует заменить «многостенных»

Стр 25 «... мишени в высокотемпературной реакторе» следует заменить «...высокотемпературном...»

Стр. 31 в потенциале Кихары должно быть ρ вместо p .

Стр. 36 « ... $\rho < 0$...» следует заменить «... $\rho < 0,9$...»

Стр. 44 «... атмосферу, а каждые...» следует заменить «... атмосферу, в каждые...»

Указанные замечания не носят принципиального характера, однако затрудняют анализ материала.

Заключение.

Сделанные замечания в целом не влияют на положительное впечатление и достоинства представленного научного труда. Оценивая работу в целом, следует отметить, что диссертация Тарасова Е.А. «Взаимодействие нанообъектов на основе углерода с компонентами природного газа» является научно-квалификационной работой, выполненной по актуальной тематике, содержит новые результаты, имеющие научное и практическое значение для развития газоперерабатывающей отрасли.

Ключевые результаты диссертации достаточно полно отражены в публикациях автора. Автореферат корректно отражает содержание диссертации. Диссертация Тарасова Е.А. удовлетворяет критериям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.13 г. № 842, а ее автор Тарасов Егор Александрович

заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы.

Официальный оппонент

старший научный сотрудник
лаборатории разреженных газов

Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе

Сибирского отделения Российской академии наук,

кандидат физико-математических наук

(01.04.14 – Теплофизика и теоретическая
теплотехника)

Смовж Дмитрий Владимирович

E-mail: smovzh@itp.nsc.ru

05.09.2017

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук

Россия, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 1.

Телефон: (383) 330-70-50, e-mail: aleks@itp.nsc.ru , www. itp.nsc.ru

Подпись заверено.

и.о. учёного секретаря ИТ СО РАН

Михайлов М.С.

