

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Дейко Григория Сергеевича
«Разработка новых адсорбентов на основе металл-органических каркасов для
селективной адсорбции компонентов природного газа»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4 «Физическая химия»

1. Актуальность и новизна темы

Природный газ и попутный нефтяной газ представляют собой многокомпонентные газовые смеси, состоящие из 90-95% метана, предельных углеводородов (этан, пропан, изобутан и т.д.), и не углеводородных соединений (азот, углекислый газ, сероводород и т.п.). Поэтому природный и попутный нефтяной газы необходимо разделять для последующего использования наиболее ценных компонентов, и очищать для удаления нежелательных примесей. Известно, что потребление природного газа ежегодно увеличивается примерно на 1,7% [Yin Z. *Methane hydrates: A future clean energy resource* / Z. Yin, P. Linga / *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2019. – № 27, vol. 9. – P. 2026–2036.]. Следовательно, остро встает вопрос разработки новых технологий очистки природного газа и выделения ценных продуктов из него.

Металлорганические координационные полимеры, особенно металло-органические каркасы (MOFs) и цеолитоподобные имидазолатные каркасы (ZIFs), активно изучаются последние 20 лет. Показано, что эти системы имеют большой потенциал. Их можно использовать в качестве адсорбентов для хранения «легких» молекул, таких как водород, метан, CO; в хроматографии для разделения газов; как средства доставки лекарств; в качестве катализаторов для синтеза различных органических соединений; в фотокатализе и т.п. Широкие возможности применения MOFs и ZIFs связаны уникальными структурными, текстурными и физико-химическими свойствами, которые можно варьировать в широких пределах, изменяя природу неорганической и органической части. Поэтому разработка новых модификаций MOFs и ZIFs, а также композиционных материалов на их основе для разделения компонентов природного газа – метана и этана является важной и актуальной задачей.

2. Оценка практической значимости и новизны научно-квалификационной работы

В данной работе автором решался комплекс вопросов:

- разработка и отработка методов синтеза различного типа MOFs и ZIFs;
- синтез новых MOFs и ZIFs смешанного состава;
- синтез композитных материалов на основе микропористого каркаса HKUST-1 и мезопористых кремнеземов;
- изучение адсорбции метана и этана на полученных материалах.

MOFs и ZIFs можно получать различными методами: сольвотермальным, микроволновым, сонохимическим, механохимическим, электрохимическим методом и методом медленного выпаривания. Первый метод (сольвотермальный) хорошо разработан, в то время как остальные еще не достаточно изучены. Однако в отличие от

сольвотермального метода, требующего длительного времени синтеза (48-96 часов) и повышенной температуры (353-453K), микроволновой, сонохимический, механохимический и электрохимический методы позволяют получать MOFs и ZIFs в течение короткого времени (4 минуты-4 часа) и мягких условиях (273-373K).

Автором диссертационной работы было проведено сравнение двух методов синтеза сольвотермального и микроволнового (СВЧ) для получения HKUST-1. Подробно изучено влияние условий синтеза (тип растворителя, время реакции) на текстурные характеристики получаемого HKUST-1. Эти данные позволили автору в дальнейшем целенаправленно выбирать условия синтеза других модификаций MOFs и ZIFs.

Автором также были получены новые MOFs состава $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})_2$, композитные ZIF-8/ZIF-67 материалы, а также композитные материалы на основе микропористого каркаса HKUST-1 и мезопористых кремнеземов

Автор подробно изучил адсорбцию этана и метана на все полученные соединения.

Принципиальных замечаний по содержательной части автореферата нет. В тоже время хотелось бы задать вопросы и высказать несколько замечаний, не исключая того, что они могут быть вызваны краткостью изложения материала в автореферате, а в самом тексте диссертации изложены более подробно и глубоко.

На стр.15 при обсуждении влияния содержания бензол-1,4-дикарбоксилатных и 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилатных линкеров в составе материалов вида MIL-53(Al) на адсорбцию метана и этана автор пишет «Для всех материалов со смешанными линкерами наблюдается выраженный перегиб (резкое увеличение адсорбции) изотермы адсорбции метана...По-видимому, такое явление обусловлено фазовым переходом $lp \rightarrow np$ для всех образцов смешанного состава. Эта трансформация кристаллической структуры сопровождается увеличением объема пор, и, как следствие, повышению емкости адсорбентов по метану.»

В работе [L. Llewellyn, G. Maurin, T. Devic, S. Loera-Serna, N. Rosenbach, C. Serre, S. Bourrelly, P. Horcajada, Y. Filinchuk, G. Frerey, Prediction of the Conditions for Breathing of Metal Organic Framework Materials Using a Combination of X-ray Powder Diffraction, Microcalorimetry, and Molecular Simulation, J. AM. CHEM. SOC. VOL. 130, N. 38, 2008, 12808-12814] была изучена адсорбция линейных C1 –C4 алканов на MIL-53(Cr). Было показано, что адсорбция азота, кислорода, аргона не приводит к фазовой трансформации $lp \rightarrow np$ в MIL-53(Cr), т.к. теплота адсорбции этих газов очень низка и составляет 14-15 кДж/моль. При адсорбции метана, теплота адсорбции которого составляла 18 кДж/моль, также не наблюдалось перехода $lp \rightarrow np$. Авторы выдвинули термодинамический критерий: для структурных изменений в MOF теплота адсорбции «гостевой» молекулы должна быть не менее 20 кДж/моль.

В автореферате приведены только теплота адсорбции метана на ZIF-8 и ZIF-67, которая составляет 12.1-12.7 кДж/моль, однако отсутствуют теплоты адсорбции метана в материалах вида MIL-53(Al). Также в автореферате отсутствуют текстурные данные для материалов вида MIL-53(Al). MIL-53(Cr) изоструктурен MIL-53(Al), поэтому можно предполагать, что теплоты адсорбции метана и этана для них не должны сильно отличаться и должны наблюдаться аналогичные зависимости. В связи с этим возникает вопрос: может ли этот перегиб быть связан с наличием пор различного типа.

Для практического применения MOFs и ZIFs важным параметром является количество адсорбированного газа на 1 грамм. Эти данные приведены автором в автореферате. Однако с научной точки зрения интересно сравнить количество адсорбированного газа на одну элементарную ячейку в каждом из синтезированных MOF. Это позволило бы лучше понять эффективность полученных автором материалов.

Рисунок 8. Для меня осталось непонятной экстремальная зависимость изменения теплоты адсорбции газов от величины адсорбции для ZIF-8 и ZIF-67. Автор пишет: «Максимум на зависимости теплоты адсорбции (рис. 8) этана свидетельствует о наличии взаимодействий адсорбат-адсорбат на поверхности обоих изучаемых носителей при значительных степенях заполнения.» По-видимому, автор не четко выразил свою мысль. Известно, что теплота адсорбции характеризует взаимодействие адсорбат-адсорбент. Адсорбат взаимодействует с определенными центрами адсорбции адсорбента. Рост теплоты адсорбции, по-видимому, связан с формированием мономолекулярного адсорбционного слоя, а падение теплоты адсорбции – связано с процессом полимолекулярной адсорбции газа.

3. Замечания и Опечатки

Работа оформлена согласно ГОСТ. Однако в автореферате содержатся неточности и опечатки.

Стр 5 «езопористых кремнеземов» - должно быть «мезопористых кремнеземов»

Нет единообразия в написании названия соединений, например на стр. 17, DMF – ДМФА.

Нет объяснений сокращений. Например, VMIM OTf (стр. 8), OMIM OTf (стр.9) и т.п.

На рисунке 6 нужно было пометить точки цифрами, а в подписи к рисунку указать каким MOF, методам синтеза они соответствуют. Это позволило бы лучше понять причину существенного отклонения от линейности.

Высказанные замечания и вопросы не носят принципиального характера и не влияют на положительное мнение о представленной работе. В целом можно сказать, что данная работа имеет как научное, так и практическое значение, поскольку на основании этих результатов сформулирован ряд важных положений, позволяющих выбрать подходы для синтеза и выбора MOFs для разделения смесей газов.

4. Оценка научных достижений в разработке темы

В целом, качество полученных экспериментальных данных не вызывает сомнения, а их интерпретация непротиворечива и проведена с привлечением достаточного числа литературных источников.

5. Рекомендуемая оценка

В целом, качество полученных экспериментальных данных не вызывает сомнения, их интерпретация непротиворечива, а изложение материала достаточно последовательно и логично. Результаты работы изложены в 3 статьях, опубликованных в научных изданиях, рекомендованных ВАК, а также в тезисах на 4 российских и международных конференциях.

Представленные в автореферате материалы диссертационной работы по актуальности, новизне и научной значимости полученных результатов и по другим критериям в полной мере удовлетворяют требованиям ВАК РФ (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а её автор, Дейко Григорий Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «физическая химия».

Панченко Валентина Николаевна

Ученая степень – кандидат химических наук

Научная специальность, по которой защищена диссертация – 1.4.14 (02.00.15) – кинетика и катализ

Ученое звание – доцент

Должность – старший научный сотрудник

Адрес организации: 630090, Новосибирск, пр-кт Ак.Лаврентьева, 5

Интернет-сайт организации: <http://www.catalysis.ru>

E-mail: Panchenko@catalysis.ru

Телефон: 8-383-3269-740

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Катализа им. Г.К.Борескова СО РАН

Подпись автора отзыва Панченко Валентины Николаевны заверяю

Ученый секретарь ИК РАН

к.х.н., Дубинин Юрий Владимирович

