

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Дейко Григория Сергеевича  
«Разработка новых адсорбентов на основе металл-органических каркасов для  
селективной адсорбции компонентов природного газа»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 1.4.4. – физическая химия

**Актуальность и цель работы** связана с разработкой новых материалов на основе металл-органических каркасов (МОК) для разделения компонентов природного газа – метана и этана. Решение этой задачи необходимо для развития действующих и создания новых газохимических процессов.

**Научная новизна и практическая значимость** работы заключаются в следующем.

1. Использование ионных жидкостей (ИЖ) и оптимизация параметров синтеза (сольвотермальный способ нагрева, СВЧ активация, время реакции и состав системы растворителей) позволило существенным образом улучшить фазовую чистоту, кристалличность, размер кристаллитов, текстурные свойства и стабильность формируемых образцов металл-органического каркаса HKUST-1. ( $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ , btc – 1,3,5-бензолтрикарбоксилат). Ёмкость по метану и этану образцов HKUST-1, синтезированных в оптимизированных условиях, на ~ 25% превышает емкость аналогичных материалов HKUST-1, приготовленных по литературным методикам.

2. На примере гибридных материалов на основе цеолитоподобных имидазолатных каркасов (ZIF) определено влияние природы неорганического структурного блока на адсорбцию метана и этана. Введение катионов  $\text{Co}^{2+}$  в структуру ZIF приводит к увеличению емкости по метану и этану. Замещение же  $\text{Zn}^{2+}$  на  $\text{Co}^{2+}$  в матрицах ZIF практически не влияет на их селективность. Результаты оценки теплот адсорбции метана и этана на материалах ZIF-8(Zn) и ZIF-67(Co) свидетельствуют о том, что они определяются составом органического линкера (2-метилимидазолата).

3. Для материала типа MIL-53(Al) со смешанными линкерами обнаружено, что при адсорбции метана с увеличением содержания в каркасе линкера bdc эффект «открытия» пор, связанный с обратимой перестройкой кристаллической структуры MIL-53(Al), становится более выраженным и наблюдается при более высоких давлениях. Для материала вида MIL-53(Al) со смешанными линкерами, содержащего 82 моль. % abdc и 18 моль. % bdc, достигнуты рекордные значения как идеальной селективности (27 : 1, 1 атм, 25°C), так и IAST селективности (157.1 : 1, 1 атм, 25°C). Эти показатели превосходят селективность материалов, исследованных в данной работе, а также известных из литературы.

4. Синтезирован новый металл-органический каркас состава  $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$ , структура которого установлена методом РСА. Новый материал демонстрирует величины адсорбции метана и этана, сравнимые с мезопористыми кремнеземами BPS и MCM-41, а рассчитанные для него величины идеальной и IAST селективности сопоставимы с материалами MIL-53(Al).

5. Получен новый МОК состава  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})$  на основе впервые синтезированной кислоты –  $\text{H}_3\text{cbzac}$ , структура которой установлена методом пРСА. После термообработки в вакууме (140°C) происходит перестройка системы водородных связей и образуется новый МОК  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$ , не содержащий растворителя DMF и обладающим перманентной пористостью ( $S_{\text{БЭТ}} = 524 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Рассчитанные для него величины идеальной селективности (5.7 : 1, 1 атм, 25°C)



и IAST селективности (7.8 : 1, 7 атм, 25°C) сопоставимы с селективностью материалов типа ZIF и MIL-53.

6. Для композитов на основе матрицы NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al), содержащей молекулы каликс[4]аренов с различными заместителями в ареновой «корзине» (R = H, t-Bu, -SO<sub>3</sub>H), показано, что изменение заместителя в структуре «гостевой» молекулы позволяет регулировать адсорбционные свойства композитов K@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) в отношении метана и этана. Обнаружено, что наиболее высокая величина идеальной селективности достигается для образца KR=SO<sub>3</sub>H@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al), содержащего молекулы сульфonatoкаликс[4]арена с группами -SO<sub>3</sub>H, что почти на 20% выше, чем для исходного каркаса NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al).

7. Показано, что внедрение кристаллитов HKUST-1 в матрицы мезопористых кремнезёмов (MCM-41, BPS) заметно изменяет их адсорбционные характеристики по отношению к паре этан/метан. При повышенных давлениях (>5 атм) значения IAST селективностей для композитных адсорбентов, выше, чем для исходных кремнезёмов (MCM-41 и BPS).

8. Обнаружено, что ёмкость металл-органических каркасов HKUST-1, ZIF-8, ZIF-67, NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al), NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), MIL-53(Al), Ni-DABCO в процессах селективной адсорбции метана и этана в интервале давлений 1-30 атм (25°C) не зависит от величины удельной поверхности. Показано, что из-за реализации эффекта «соразмерности», микропористые адсорбенты по сравнению с мезопористыми являются предпочтительными при разделении метана и этана благодаря их существенно большей ёмкости. Селективность исследуемых носителей зависит не от удельной поверхности или доли пор, а определяется их химическим составом. Обнаружено, что наибольшими величинами идеальной и IAST селективностей обладают микропористые адсорбенты (в частности, HKUST-1).

**Достоверность** научных положений и выводов, сформулированных в диссертации Дейко Григория Сергеевича, обеспечивается применением современных методов исследования, большим объёмом данных, согласованностью результатов, полученных разными методами, между собой и с литературными источниками, корректной математической обработкой экспериментальных данных.

**Публикации и апробация работы.** По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ, из них 7 статей, входящих в Перечень ВАК. Основные результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на Всероссийской и Международной конференциях. Исследования по теме диссертации поддержаны грантом РФФИ «Аспиранты» №20-33-90102 и грантом Министерства науки и высшего образования РФ №075-15-2021-591.

**Замечание.** Следовало бы более четко пояснить причины того, что селективность исследуемых носителей зависит не от удельной поверхности или доли пор, а определяется их химическим составом.

**Заключение.** Диссертационная работа Дейко Григория Сергеевича актуальна, логически завершена, выполнена на современном экспериментальном и теоретическом уровне. Объём и научный уровень выполненной соискателем работы позволяют охарактеризовать автора как высококвалифицированного специалиста в области физической химии. Выводы по диссертации логически обоснованы и соответствуют основным результатам исследований. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

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 ее автор, Дейко Григорий Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «физическая химия».

**Зломанов Владимир Павлович**



Ученая степень: доктор химических наук

Научная специальность, по которой защищена диссертация: 02.00.01 – неорганическая химия

Ученое звание: профессор

Должность: профессор кафедры неорганической химии

Адрес организации: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

E-mail: zlomanov1@mail.ru

