

В диссертационный совет 24.1.092.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Фомкин Анатолий Алексеевич, доктор физико-математических наук, Заведующий лабораторией Лабораторией сорбционных процессов Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Дейко Григория Сергеевича на тему: «Разработка новых адсорбентов на основе металл-органических каркасов для селективной адсорбции компонентов природного газа» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacziornyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте

Доктор физико-математических наук,
Заведующий Лабораторией сорбционных процессов
Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

Подпись Фомкина А.А. «ЗАВЕРЯЮ»
Секретарь ученого совета ИФХЭ РАН
кандидат химических наук
«__» сентября 2023 г.


 / Фомкин А.А. _
Варшавская И.Г.

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

Фамилия, имя, отчество	Фомкин Анатолий Алексеевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор физико-математических наук, физическая химия, 02.00.04
Ученое звание	Без ученого звания
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИФХЭ РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	Лаборатория сорбционных процессов
Почтовый индекс, адрес организации	119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
Веб-сайт	https://www.phyche.ac.ru/
Телефон	+7(495) 952 5681
Адрес электронной почты	fomkinaa@mail.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. А. Ю. Цивадзе, О. Е. Аксютин, А. Г. Ишков, М. К. Князева, О. В. Соловцова, И. Е. Меньщиков, А. А. Фомкин, А. В. Школин, Е. В. Хозина, В. А. Грачев Металл-органические каркасные структуры как адсорбенты для аккумуляирования природного газа //

- Успехи химии. – 2019. – Т.88. – С.925–978.
2. Menshchikov I. E., Shiryaev A., Shkolin A., Vysotskii V., Khozina E., Fomkin A. A. Carbon adsorbents for methane storage: genesis, synthesis, porosity, adsorption // Korean J. Chem. Eng. – 2021. – V.38. – P.276–291
 3. Fomkin A.A., Dubovik B.A., Limonov N.V. Methane Adsorption on Microporous Carbon Adsorbent Prepared from Thermochemically Activated Wood // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. – 2021. – V. 57. – P.17–2.
 4. Gaidamavichute V.V., Shkolin A.V., Menshchikov I.E., Fomkin A. A. A novel type microporous adsorbent based on single-walled carbon nanotubes assembled by toluene molecules for methane storage // Adsorption. – 2023. – V. 29. – P.1-16.
 5. Pribylov, A.A., Fomkin, A.A., Shkolin, A.V. Adsorption of Methane onto Microporous Activated Carbon in a Volumetric Storage System // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. – 2023. – V.59 – P.14–18.
 6. Solovtsova O.V., Shkolin A.V., Menshchikov I.E., Fomkin A.A., Knyazeva M.K., Yakovlev V.Y., Pulin A.L., Maevsky A.V., Poloneeva D.Y., Emelin A.V. The MIL-125 metal–organic framework structure for adsorption-based accumulation of methane and hydrogen // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. – 2021. – V. 57 – P. 672-679.
 7. Menshchikov I.E., Fomkin A.A., Romanov Y.A. Carbon Nanoporous Adsorbents Prepared from Walnut Shell for Liquefied Natural Gas Vapor Recovery in Cryogenic Storage Systems // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. – 2020. – V.56. – P.1122–1133.
 8. Knyazeva, M.K., Tsivadze, A.Y., Fomkin, A.A. Methane Adsorption on Fe–BDC Metal–Organic Porous Structures at High Pressures // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. – 2020. – V.56. –

	<p>P.682–687.</p> <p>9. Fomkin A.A., Pribylov A.A., Shkolin A.V. Ethane adsorption on microporous carbon adsorbent with a wide pore size distribution // Russ. Chem. Bull. – 2019. – V.68 – P.1838–1842.</p> <p>10. Knyazeva, M.K., Tsivadze, A.Y., Solovtsova, O.V., Fomkin A. A. Methane Adsorption on the Metal–Organic Framework Structure Al-BTC // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. – 2019. – V.55. – P.9–14.</p>
Являетесь ли Вы работником Института органической химии им Н. Д. Зелинского (ИОХ РАН) в том числе по совместительству)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования	Не являюсь

науки Российской Федерации?	
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь

 / Фомкин А.А.

Подпись д.х.н. Фомкина А. А. «Удостоверяю»
 Секретарь ученого совета ИФХЭ РАН
 кандидат химических наук

Ва



Варшавская И. Г.
 » сентября 2023 г.

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Фомкина Анатолия Алексеевича, доктора физико-математических наук, профессора, заведующего Лабораторий сорбционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук на диссертационную работу 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 темы исследования. Природный газ в своем составе содержит в основном метан (больше 90%) и легкие газы C^2+ , такие как этан, пропан, бутан, относящиеся к группе газов «газовой химии». По литературным данным большие количества легких газов: до 10% этана, 30% пропана, бутана, метана 30-50% содержится в попутных газах газо-конденсатных и нефтяных месторождений. Все эти газы безвозвратно теряются при сгорании природного газа на энергетических установках, в частности на теплоэлектростанциях, промышленных предприятиях, в домашних хозяйствах, так как их выделение из природного газа обычно не производится. Между тем, они широко используются для получения востребованных полимеров и химических продуктов. В частности, этан является основой для получения полиэтилена, пропан – полипропилена, бутан – используется для получения широко востребованных бутадиена, необходимого для производства искусственного каучука, уксусной кислоты и др. Не смотря на относительно малое содержание легких газов в природном газе, их улавливание является экономически выгодным при больших объемах потребляемого природного газа. Одним из наиболее эффективных процессов разделения и выделения компонентов природного газа является адсорбция с применением микропористых адсорбентов. В связи с этим, разработка новых высокоактивных адсорбентов для разделения и извлечения компонентов природного газа, в первую очередь, метана и этана, важна и актуальна.

В промышленных процессах очистки природного газа, разделения газовых смесей часто используются активированные угли, цеолиты, силикагели. Тем не менее, также продолжают поиски новых высокоактивных адсорбентов. В последнее десятилетие особое внимание приковано к новому классу адсорбентов – пористым металл-органическим каркасным структурам (МОКС). Они образуются на основе катионов металлов и органических линкеров, включая ди- и трикарбоновые кислоты. Из-за большого разнообразия катионов металлов и органических линкеров, число возможных структур МОКС является практически неограниченным, а адсорбционные характеристики могут быть оптимизированы для разделения и аккумуляции компонентов природного газа.

Цель и задачи исследования. Целью исследования в диссертационной работе ДЕЙКО Г.С. является разработка физико-химических параметров синтеза металл-органических каркасных структур - эффективных адсорбентов для разделения компонентов природного газа – метана и этана. При этом решались следующие задачи: 1) Разработка методов получения и синтез наноматериалов МОКС – адсорбентов метана и этана; 2) Разработка методов получения и синтез композитных материалов на основе МОКС с целью изучения влияния их состава на адсорбцию метана и этана; 3) Физико-химическая характеристика свойств синтезированных МОКС; 4) Исследование адсорбционных свойств и определение адсорбционных характеристик новых гибридных адсорбентов МОКС в процессах селективной адсорбции легких углеводородов.

Научная новизна исследования.

Научная новизна диссертационной работы Дейко Г.С. определяется новыми научными результатами, полученными при изучении влияния состава компонентов реакционной смеси, подвергнувшегося действию СВЧ - облучения, на свойства МОКС. В работе Дейко Г. С. разработана методика получения МОКС с использованием сверхвысокочастотной электромагнитной (СВЧ) активации химических реагентов на частоте 2450 МГц при мощности 200 Вт. Методику отработывали при синтезе структуры НКUST-1 ($\text{Cu}_3(\text{btc})_2$; btc – 1,3,5-бензолтрикарбоксилат). Показано, что применение СВЧ-активации реакционной массы и ионных жидкостей (ИЖ) в качестве реакционной среды, позволяет получать кристаллы МОКС с размерами от 8-25 мкм до 200-800 нм и сократить время синтеза от 30 мин до 5 мин. Исследовано влияние состава МОКС на адсорбцию метана и этана. Получены зависимости избыточной адсорбции метан и этана, и избыточной изостерической теплоты адсорбции при давлениях до 3МПа от величины адсорбции газов в интервале температур 0-75°C.

В работе синтезированы два новых металл-органических каркаса: 1) - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})_2$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$ на основе 9-(карбоксиметил)карбазол-3,6-дикарбоновой кислоты ($\text{H}_3(\text{cbzac})$), а также новый каркас 2) $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$ на основе 4,4'-((2,2-бис((4-карбоксифеноксид)метил)пропан-1,3-диил)бис(окси))добензойной кислоты (H_4tcm).

Их структура определена методами ПРСА и РСА. Синтезированы, также композитные адсорбенты на основе нанопористой матрицы $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$, содержащей «гостевые» молекулы каликсаренов с различными заместителями ($\text{R} = \text{H}, t\text{-Bu}, -\text{SO}_3\text{H}$). На всех этих адсорбентах изучена адсорбция метана и этана.

Изучена адсорбция метана и этана, также на бicomпонентных сорбентах: 1) «НКUST-1/мезопористый кремнезем MCM-41»; 2) «НКUST-1/ бипористый силикат (BPS)». Впервые для адсорбентов: НКUST-1, ZIF-8, ZIF-67, $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$, $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$, MIL-53(Al) , Ni-DABCO ($\text{Ni}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}$, DABCO - 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан) рассчитаны значения идеальной селективности и селективности по метану и этану, на основе теории идеального адсорбционного раствора (IAST) при давлениях до 3 МПа.

Теоретическая и практическая значимость работы. Взаимосвязи между составом реакционных компонентов, параметрами синтеза МОКС: (температура, концентрация, время), наличие и параметры СВЧ-облучения и условиями активации (температура, время, условия проведения промывка готового продукта и условия активации) в настоящее время, недостаточно изучены. В работе Г.С. Дейко проведен синтез адсорбентов, различающихся использованием двухзарядных и трехзарядных солей металлов и линкерами разного состава. Это дает широкие возможности построения МОКС разной химической природы, позволяющие варьировать адсорбционную активность газов и поэтому диссертационная работы Г. С. Дейко, в которой синтезировано 8 индивидуальных МОКС и 2 бикомпонентных сорбента на их основе, имеет высокую теоретическую значимость. Идея бикомпонентности адсорбента а процессе адсорбции смеси имеет важное значение для систем аккумуляции энергетических газов и построения систем их разделения.

В практическом плане, разработанная методика высокочастотной обработки реакционных смесей при синтезе, позволяет сократить время синтеза МОКС и уменьшить суммарные энергозатраты. Впервые исследована связь физико-химических свойств металл-органических каркасов (МОКС) с адсорбцией метана и этана. Полученные данные по адсорбции метана и этана при давлениях до 3 МПа открывают возможности предрасчета параметров разделения метан-этановой смеси и оптимизации процесса выделения этана из природного газа на новых МОКС.

Основное содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа имеет объем 225 страниц, включающий 50 рисунков, 118 таблиц, 3 схемы, 259 ссылок на литературные источники. Работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Литературный обзор и основное содержание диссертации посвящены методам синтеза МОК, а также исследованию их структурных и адсорбционных свойств по метану и этану.

В части *введения диссертационной работы* Г.С. Дейко отмечена актуальности темы, степень разработанности, цели и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

В *главе 1* представлен обзор литературы по современным методам синтеза МОКС, областям применения данных материалов для разных задач, в том числе для адсорбции компонентов природного газа. Отмечена перспективность разработки высокоэффективных методов синтеза МОКС с применением СВЧ-активации реакционной массы для улучшения их

физико-химических характеристик, отмечена необходимость получения новых структур МОКС и гибридных материалов с целью создания высокоактивных адсорбентов для аккумуляции и разделения смесей метана и этана. На основе литературного обзора сделаны выводы о факторах, которые влияют на свойства МОКС. Сформулированы основные направления и задачи исследования.

В главе 2 представлены методики синтеза широкого круга структур МОКС и материалов на их основе в сольво-термальных условиях и при воздействии СВЧ-полей; описан синтез новых линкеров. В главе описаны методики и проведены исследования МОКС методами РФА, ТГ-ДТА, ПЭМ, СЭМ, ЯМР, элементного анализа, низкотемпературной адсорбцией азота ($S_{БЭТ}$), $pRCA$, RCA . Значительная часть работы посвящена исследованию условий синтеза наиболее известного МОКС НКУСТ-1. Сделан вывод о том, что параметры синтеза в сольво-термальных условиях и при применении СВЧ-метода, существенно влияют на фазовую чистоту, кристалличность и структурно-энергетические характеристики получаемых образцов. Использование ионных жидкостей (ИЖ) в реакции позволяет эффективно контролировать размер кристаллитов НКУСТ-1. Показано методом ЯМР 1H , что ионные жидкости (ИЖ) остаются стабильными при использовании СВЧ обработки. В оптимальных условиях синтеза образцы НКУСТ-1 обладают высокой адсорбционной активностью по метану и этану.

В главе 3 проведен анализ целевых структур МОКС, кремнеземов и полимеров в качестве перспективных адсорбентов компонентов природного газа для разделения метана и этана. В качестве модельной структуры выбран микропористый материал НКУСТ-1, а в качестве неорганического носителя – мезопористый кремнезем MCM-41. Модельной полимерной матрицей служил коммерческий, мезопористый адсорбент на основе спитого полистирола Hayesep Q (США), который используется для разделения углеводородов методом газовой хроматографии. Исследованы их структурно-энергетические и адсорбционные свойства по метану и этану, в том числе зависимость идеальной и IAST селективности.

В главе 4 представлены результаты синтеза и физико-химической характеристики образцов в качестве модельной системы выбран материал НКУСТ-1, полученный в условиях СВЧ-активации с использованием ионных жидкостей (ИЖ). Проводили оптимизацию условий синтеза: температура, время, метод нагрева, растворитель и др., адсорбционные свойства по метану и этану. Достигнутая величина адсорбции метана (9.37 ммоль/г, 25°C, 20 атм) для этого материала оказывается сопоставима с перспективными литературными показателями адсорбентов МОК другого вида. Данные по адсорбции метана и этана позволяют утверждать, что состав реакционной среды значительно влияет на физико-химические и текстурные свойства синтезированных адсорбентов НКУСТ-1, что, в свою очередь, напрямую влияет на величины их емкостей по метану и этану. Определены значения идеальной селективности и IAST селективности для пары этан-метан для материала НКУСТ-1. Адсорбент, приготовленный

с использованием системы ДМФА–вода в сольво-термальных условиях, показывает наиболее высокие величины селективности. Для синтезированных материалов HKUST-1 обнаружена линейная корреляция между идеальной селективностью, удельной поверхностью (БЭТ) и соотношением объемов микро- и мезопор.

В главе 5 представлены результаты изучения влияния *структурных блоков* в составе материалов МОК на их адсорбционные свойства. Синтезированы и исследованы гибридные материалы ZIF-8(Zn) и ZIF-67(Co) на основе цеолитоподобных имидазолатных каркасов (ZIF). Адсорбционная активность по метану и этану этих материалов существенно зависит от природы неорганического структурного блока. При введении катионов Co^{2+} в структуру ZIF увеличивается его адсорбционная емкость по метану и этану. Сравнение зависимостей идеальной селективности и селективности IAST по методу идеального адсорбционного раствора Майерса-Праусница (IAST) от давления показывает, что замещение Zn^{2+} на Co^{2+} в матрицах ZIF практически не влияет на селективность полученных адсорбентов.

Из сравнения избыточных дифференциальных молярных теплот адсорбции метана и этана на материалах ZIF-8(Zn) и ZIF-67(Co) следует, что они в основном определяются химическим составом органического линкера (2-метилимидазолат).

Для оценки влияния *линкера* в составе МОК на адсорбцию метана и этана изучены материалы MIL-53(Al) и NH₂-MIL-53(Al) с ионами Al^{3+} и bdc и abdc линкерами, соответственно. Помимо этого, исследованы изоструктурные каркасы вида MIL-53(Al) с ионами Al^{3+} и смешанными abdc и bdc линкерами в различных соотношениях. Образцы этих материалов были предварительно получены в условиях СВЧ-активации. Показано, что с увеличением содержания в каркасе линкера bdc селективность адсорбции этана и метана по IAST при 1 атм, 25°C возрастает до (157.1 : 1), что превосходит селективность для известных МОКС.

Синтезирован МОКС состава $\text{Ca}_2(\text{tcm})(\text{DMF})_2$, обладающий высокой адсорбционной активностью по метану и этану, сравнимой с активностью мезопористых кремнеземов BPS и MCM-41. Величины идеальной и IAST селективностей близки к аналогичным характеристикам материалов типа MIL-53(Al).

А диссертационной работе Г.С. ДЕЙКО впервые синтезирована и исследована кислота H_3cbzac на основе карбазола. С применением этой кислоты и катионов Ca^{2+} получена новая МОКС $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2(\text{DMF})_2$. При термо-вакуумной активации 140°C, образуется новая МОКС $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cbzac})_2$ с удельной поверхностью СБЭТ = 524 м²/г. Селективность разделения этан/метановой смеси сопоставима с селективностью материалов типа ZIF и MIL-53 по IAST составила (7.8 : 1) при 7 атм, 25°C.

В главе 6 представлены результаты синтеза композитных сорбирующих материалов на основе матрицы NH₂-MIL-101(Al), содержащей молекулы каликс[4]арены с различными заместителями (R = H, t-Bu, -SO₃H). Адсорбция метана и этана существенно зависит от заместителя в структуре гостевой молекулы в композите $\text{K}@\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$.

Адсорбционные свойства мезопористых кремнеземов (MCM-41, BPS) существенно изменяются также при введении кристаллитов HKUST1 в их пористую структуру. При давлениях выше 5 атм селективность IAST селективности композитных адсорбентов, становятся выше, чем для исходных кремнеземов (MCM-41 и BPS). Проведено сравнительное изучение металл-органических материалов HKUST-1, ZIF-8, ZIF-67, NH₂-MIL-101(Al), NH₂-MIL-53(Al), MIL-53(Al), Ni-DABCO, Ca₂(tcm)DMF)₂, Ca(H₂cbzac)₂ в процессах идеальной и IAST селективной адсорбции метана и этана в интервале давлений 1-20 атм (25°C). Показано, что мезопористые адсорбенты являются предпочтительными при разделении метана и этана, благодаря их существенно большей емкости по сравнению с мезопористыми носителями вследствие реализации эффекта «соразмерности». Утверждается, что селективность исследуемых носителей зависит не от текстурных свойств (удельной поверхности или доли пор), а определяется исключительно их химическим составом. Обнаружено, что наибольшими величинами идеальной и IAST селективностей обладает мезопористый адсорбент HKUST-1.

Выводы, по результатам диссертационной работы являются достаточно убедительными и обоснованными.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, их достоверность и новизна подтверждаются убедительной логикой, достоверностью и комплексным подходом при анализе полученных данных, трактовки с позиции теоретических концепций и новых физико-химических закономерностей. Основные результаты опубликованы в 7 статьях ведущих научных рецензируемых журналов, индексированных международных базах цитирования Web of Science и Scopus, в том числе 2 – в ведущих российских рецензируемых изданиях. Разные аспекты диссертационной работы Дейко Г. С. докладывались и обсуждались автором на 2 научных международных конференциях.

Замечания по диссертационной работе

1. Желательно пояснить критерии выбора конкретных МОКС для решения задачи выделения этана из метан-этановой смеси.
2. Стр. 78. Желательно пояснить порядок применения использованных методов расчета структурно-энергетических характеристик, прокомментировать вид исходных изотерм адсорбции азота при 77К, уравнения для расчета удельного объема микропор, эффективных размеров микропор и мезопор использованных сорбентов. При расчете структурно-энергетических характеристик мезопористых адсорбентов обычно используют Теорию объемного заполнения микропор Дубинина. Почему эту теорию не использовали в данной работе, ведь большинство адсорбентов мезопористые, а опция расчета «защита» в программном обеспечении прибора ASAP 2020 Plus?

3. Стр. 84-94. Пояснить, на основании каких данных выбирали температуры и время регенерации синтезированных МОКС, поскольку известно, что адсорбционная активность например МОКС НКУСТ-1, существенно зависит от температуры активации?
4. Стр. 97. По уравнению (3) при измерении адсорбции объемным методом предполагается выделение термостатируемой и нетермостатируемой зон измерительной ячейки, но ее положение и объемы зависят от давления и температуры. Это разделение может существенно повлиять на результаты расчета адсорбции, особенно при повышенных давлениях. Желательно дать пояснения как это разделение учитывали.
5. Стр. 97-98. Желательно пояснить, почему в работе исследовали адсорбцию как избыток по Гиббсу, а не как полное содержание, используемое в большинстве работ на эту тему при высоких давлениях. В связи с этим для определения удельного объема адсорбента желательно было бы использовать прямое определение плотности МОКС по гелию, а не использовать литературные данные (таблица 2.5).
6. Стр. 98. Уравнение (5) для теплоты адсорбции записано для условий идеальной газовой фазы, когда коэффициент сжимаемости газа $Z=1$ и отсутствует адсорбционная деформация адсорбента. На самом деле при давлениях до 3 МПа в исследованном интервале температур $Z \neq 1$ и появляется температурная зависимость теплоты адсорбции от величины адсорбции метана и этана, поэтому результаты на рис. 5.5, 5.6 и др. должны быть пересмотрены. Также должны быть сделаны оценки вклада адсорбционной деформации адсорбентов.
7. Стр. 104-105. Утверждается, что каких-либо закономерностей «структура - адсорбционные свойства» МОКС в отношении метана и этана в литературе не описано». Это не так. В работах ИФХЭ РАН в последние годы проведены широкие исследования адсорбции метана, этана, пропана, бутана на МОКС и активных углях при давлениях до 40 МПа и показано, что эффективность адсорбционного аккумулирования газов существенно зависит от структурно-энергетических характеристик адсорбентов. Имеются также данные и в литературных источниках.
8. Стр. 105. При исследовании МОКС было бы желательно учесть их термическую, временную и циклическую стабильность, поскольку эти явления часто описываются в литературе и встречаются в работе с МОКС. Желательно прокомментировать эту особенность плана.
9. Желательно пояснить, почему на рис. 5.3.2.10 отсутствует область потери массы образца $\text{Ca}(\text{Hcbzac})_2(\text{DMF})_2$ при температуре ниже 140°C ?
10. Стр. 189. Желательно пояснить почему «...величина удельной поверхности не оказывает существенного влияния на адсорбционную емкость и по метану, и по этану на исследованных материалах». Это не так. В литературе имеются сведения о росте адсорбции метана и этана с ростом удельной поверхности адсорбента, по крайней мере, при давлениях до 5-6 МПа.

11. Стр.196. По какой причине селективность IAST для смеси C_2H_6/C_2H_4 на ZIF-67, Ni-DABCO 4, Работа HCAST-1, MCM-41 слабо зависит от давления ? Желательно прокомментировать зависимость IAST от давления для изученных адсорбентов.

Диссертационная работа **ДЕЙКО Григория Сергеевича** выполнена на высоком физико-химическом уровне с большой зоной охвата параметров синтеза широкого круга МОКС и исследованию их адсорбционных свойств. Сделанные замечания не снижают общую, очень положительную оценку работы.

Заключение

Диссертационная работа **ДЕЙКО Григория Сергеевича** на тему «Разработка новых адсорбентов на основе металл- органических каркасов для селективной адсорбции компонентов природного газа» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой представлены результаты разработки параметров синтеза металл- органических каркасов, исследования их физико-химических свойств, адсорбционной активности и селективности при разделении метан-этановой смеси, что является важным для развития промышленности газовой химии, а также создания новых МОКС широкого назначения.

Работа полностью соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, п. 3 Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; п. 12 Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов; отвечает требованиям п. 9-11, 13,14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (со всеми изменениями и дополнениями, в текущей редакции), а ее автор Дейко Григорий Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,

Специальность 1.4.4 - физическая химия, профессор,

заведующий Лабораторией сорбционных процессов

им. М.М. Дубинина Федерального государственного

бюджетного учреждения науки

Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

Российской академии наук (ИФХЭ РАН)



Фомкин Анатолий Алексеевич

Почтовый адрес: 119071 Москва, Россия, Ленинский проспект 31, корп. 4.

Телефон: 8 (495) 952-5681

Электронная почта: *fomkinaa@mail.ru*

« 16 » ноября 2023 г.

Я, Фомкин Анатолий Алексеевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации ДЕЙКО Григория Сергеевича и их дальнейшую обработку.

Подпись Фомкина Анатолия Алексеевича «Заверяю»:

Секретарь ученого Совета ИФХЭ РАН
кандидат химических наук



Варшавская И.Г.

« 16 » ноября 2023 г.