ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Чувикова Сергея Владимировича
на тему: «Металл-органические координационные соединения и продукты их карбонизации как адсорбенты H_2 и CH_4 при высоких давлениях»
по специальностям 1.4.15. Химия твердого тела и 1.4.4. Физическая химия

Актуальность диссертационной работы Чувикова С.В. заключается в разработке комплексных систем безопасного и эффективного хранения метана и водорода в качестве энергоносителей для технологических применений в альтернативной водородной энергетике. Сжатие газа до 150 бар является наиболее технически отработанным и повсеместно реализуемым методом хранения, а развитие композитных материалов позволило существенно увеличить давление в газовых емкостях до 750 бар. Одним из подходов, который позволяет дополнительно увеличить количество хранящегося газа, является размещение внутри емкости адсорбента, такие как цеолиты, пористые полимеры, различные углеродные материалы. Значительный интерес вызывают металл-органические координационные соединения (МОКС) и, в особенности, их представители с трехмерной каркасной структурой и развитой поверхностью, которые в англоязычной литературе известны как metal-organic frameworks (MOF).

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые получены экспериментальные данные по адсорбции метана и водорода при давлении до 750 бар на серии пористых МОКС с различным строением и архитектурой пор. Установлено влияние удельной поверхности, теплоты адсорбции и температуры на величину максимума избыточной адсорбции и его положение на изотерме (поглощение – давление).
2. Установлено влияние введение платины в МОКС на сорбционные свойства по водороду модифицированного композита Pt@МОКС. Также

предложена динамическая модель, связывающая повышение эффективной избыточной адсорбции водорода в области высоких давлений на композитах с увеличением подвижности атомарного водорода в каркасе МОКС.

3. Обнаружено специфическое поведение Cu-BTC в результате проведения поверхностной модификации и показано, что оно обусловлено частичным восстановлением меди в присутствии платинового катализатора.
4. Установлено влияние дентатности органического лиганда и атомного отношения Zn/C в исходных цинксодержащих МОКС на особенности строения и адсорбционную способность углеродных материалов, полученных при их карбонизации.

Практическая значимость оценена теоретически максимальная рабочая эффективность и диапазоны рабочих давлений МОКС для адсорбционного хранения водорода и метана.

Реальная эффективность адсорбента определяется не величиной избыточной адсорбции, а рабочей емкостью, которая учитывает плотность адсорбента и остаточное количество газа при минимальном рабочем давлении в системе хранения.

Варьирование температуры сорбции/десорбции в диапазоне температур 77 – 293 К позволяет использовать МОКС в компрессионных установках адсорбционного типа для одностадийного сжатия водорода вплоть до 330 бар. Повышение степени дефектности углеродных материалов, полученных карбонизацией цинксодержащих МОКС, приводит к существенному увеличению теплоты адсорбции метана.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Исследованные МОКС и материалы на их основе химически и механически устойчивы к воздействию высокого давления вплоть до 750 бар, их взаимодействие с водородом и метаном полностью обратимо и воспроизводимо при повторных процессах адсорбции-десорбции.

2. Влияние поверхностной модификация МОКС катализатором Pt@C проявляется в повышении эффективной адсорбции водорода до 45 % в области высоких давлений и может быть связано с увеличением “длины свободного пробега” атомарного водорода в MOF до его рекомбинации.

3. Для медьсодержащего МОКС характерны повышенные значения избыточной адсорбции и изостерической теплоты адсорбции водорода, а также плотности адсорбата, что связанно с обратимым восстановлением Cu2+/Cu+ водородом при высоком давлении.

4. Карбонизация непористых цинксодержащих координационных соединений приводит к формированию микро-мезопористых углеродных материалов, величина удельной поверхности которых определяется атомным отношением Zn/C в исходном МОКС. Использование МОКС с монодентатными лигандами приводит к увеличению дефектности углеродного материала.

5. При оценке эффективности адсорбентов для хранения газов высокого давления определяющим параметром является рабочая емкость, учитывающая плотность адсорбента и остаточное количество адсорбата при 5 бар. Применение МОКС и продуктов их карбонизации в системах хранения адсорбционного типа ограничено давлением в 300 бар для метана и 100 бар для водорода.

Следует отметить наиболее значимые результаты диссертации Чувикова Сергея Владимировича и **научные выводы** на их основе:

1. МОКС Al, Cr, Fe, Cu и Zn с метилимидазолятным и карбоксильными лигандами обладают химической и структурной устойчивостью к воздействию водорода и метана в широком диапазоне температур и давлений (до 750 бар). Взаимодействие с обоими газами протекает без заметного гистерезиса, полностью обратимо и воспроизводимо.
2. Величина максимальной избыточной адсорбции коррелирует с величиной удельной поверхности как для углеродных материалов, так и для МОКП вне зависимости от природы лиганда и металла.

Положение максимума на изотерме определяется параметром Тадс/Ткрит, и при его уменьшении смещается в область низких давлений.

3. Модификация MOF путем введения катализатора хемосорбции Pt@C и формирования углеродных «мостиков» с поверхностью пористой матрицы обеспечивает значительное увеличение избыточной адсорбции водорода до 45%. Эффект наблюдается только при давлении свыше 300 бар и достигается за счет образования на стадии механической активации дефектов структуры, облегчающих транспорт диссоциированного водорода, и увеличения длины его пробега до рекомбинации при повышении давления.
4. Сочетание высокой плотности и большой удельной поверхности без специфических адсорбционных центров с высокой энергией связи является ключевой характеристикой МОКП, определяющей их реальную эффективность в системах хранения высокого давления. При 35 барах и 293 К Cu-BTC способен на 300 % увеличить содержание метана по сравнению со сжатым газом. Эффективность адсорбционных систем хранения на основе изученных материалов ограничивается давлением 250-300 бар.

Замечания:

1. Пользование понятием углеродные материалы УМ диссертантом по специальности физическая химия не совсем правильно. Уместно подчеркивать морфологические и адсорбционные особенности углеродных материалов: графит, графен, фуллерен, УНТ, аморфный мезо-, микропористый углерод и т.д.
2. В этой связи хорошо бы подискутировать и прийти к общим понятиям о сокращения: МОКС, МОКП, MOF? или МОФ/МОК.
3. Как определялась степень дефектности углеродных материалов, полученных карбонизацией цинксодержащих МОКС, которое приводит к существенному увеличению теплоты адсорбции метана.

4. Какова цикличность полностью обратимых актов сорбции/десорбции газов на исследованных МОКС.
5. Диссертант связывает «Влияние поверхностной модификация МОКС катализатором Pt@C … с увеличением “длины свободного пробега” атомарного водорода в MOF до его рекомбинации.». Однако это явление давно установлено и называется спилловером атомарного водорода.
6. В системах хранения водорода одним из главных параметров эффективности композитной системы хранения водорода является удельное значение количества (масс.% H_2) к объему емкости (в сравнении: пустая и с МОКС) и массе всего композита.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

Достоверность и обоснованность научных результатов подтверждается использованием современного научного оборудования для физико-химических исследований, стандартизованных и общепринятых методов исследования, сопоставлением экспериментальных данных с литературными данными, а также воспроизводимостью экспериментально полученных данных.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальностям 1.4.15. Химия твердого тела и 1.4.4. Физическая химия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Чувиков Сергей Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.15. Химия твердого тела и 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:
доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ),
заведующий лабораторией № 15 «Лаборатория гетерогенного катализа и процессов в сверхкритических средах» ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)
Адрес: 119991, Москва, пр-т. Ленинский, 41
Контактные данные:
Тел.: +7 (499) 135-64-26
e-mail: bogdan@ioc.ac.ru
Богдан Виктор Игнатьевич

Подпись Богдана Виктора Игнатьевича заверяю,
Ученый секретарь ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) к.х.н.

И.К. Коршевец