

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

Диссертационная работа посвящена **актуальной** теме – изучению возможностей увеличения количества наиболее энергоемких веществ, водорода и метана, закачиваемых в качестве топлива в газовые баллоны автомобилей и других передвижных устройств. Этой проблемой на протяжении нескольких десятилетий занималось большое число научных групп, и было предложено много различных решений, вполне эффективных при давлениях до 40–100 бар. Однако в последние годы использование новых композитных материалов позволило создать газовые баллоны на давления до 750 бар, и в этом сильно расширившимся диапазоне рабочих давлений диссертационная работа Чувикова С.В. – одно из пионерских исследований.

При давлениях до 750 бар автор экспериментально изучил возможности увеличения запасаемого молекулярного водорода и метана за счет помещения в баллон дополнительного твердофазного поглотителя газа – металл-органического каркасного полимера (МОКП); в англоязычной литературе такие соединения принято называть metal-organic frameworks (MOF). Эти пористые полимеры обладают сильно развитой поверхностью (до $7000\text{ м}^2/\text{г}$), что позволяет им адсорбировать большое количество различных газов. Существенно то, что газы адсорбируются на поверхности МОКП, не образуя прочных химических связей, что обеспечивает быстрое поглощение и выделение газа при комнатной и более низких температурах с минимальными энергетическими затратами и практически без барического

гистерезиса. До проведения диссертационной работы не было, однако, даже известно, обратимо ли взаимодействие МОКП с водородом и метаном в случае многократного повторения процессов адсорбции и десорбции при давлениях до 750 бар, да и вообще – остаются ли эти соединения химически и механически устойчивыми при таких давлениях.

Диссидентант провел исследования на большом количестве различных МОКП, включая коммерчески доступные Al-BDC (аналог MIL-53(Al)); Cu-BTC (HKUST-1); Fe-BTC (MIL-100(Fe)); Zn-BTB (MOF-177); Zn-mIm (ZIF-8) и Cr-BDC (MIL-101(Cr)). В исследованном ранее диапазоне давлений до 40–100 бар результаты этих обширных исследований хорошо согласовались с литературными данными, что подтверждает необходимую точность использовавшихся в диссертации измерительных методов и служит свидетельством **достоверности** полученных новых данных и выводов, сделанных на их основе.

На основании исследования большого количества МОКП с различным химическим составом и различной пористой структурой оценена эффективность применения этих материалов для адсорбционного хранения водорода и метана. Это оказалось нетривиальной задачей, в частности, потому, что при минимальном рабочем давлении порядка 5 бар заложенный в баллон МОКП еще удерживает значительное количество адсорбированного газа, которое, таким образом, исключается из оборота. Проведенные диссидентантом расчеты с учетом плотности адсорбента и остаточного количества газа показали, что любой из изученных МОКП увеличивает ёмкость системы хранения лишь при давлениях до 300 бар для метана и 100 бар для водорода. Это важный **практический** вывод, который необходимо будет всегда учитывать при разработке новых систем хранения газа для мобильных потребителей.

Следует отметить, что **новизна** результатов диссертационной работы не исчерпывается значительным расширением барического диапазона исследований. Например, у всех известных МОКП есть один общий

серьёзный недостаток – быстрое уменьшение количества адсорбированного газа с ростом температуры. Экспериментальное исследование позволило диссертанту найти МОКП Al-BDC, у которого этот эффект выражен наиболее сильно, и превратить недостаток в достоинство, предложив использовать Al-BDC для одностадийного сжатия водорода до 330 бар, насыщая материал водородом при давлении 1 бар и температуре кипения азота 77 К, а затем закрывая баллон и нагревая его до комнатной температуры.

Считается, что эффективным методом повышения газосорбционной способности МОКП является нанесение на их поверхность катализаторов хемосорбции, например, платины, однако имеющиеся в литературе экспериментальные данные противоречивы. В диссертационной работе показано, что использование катализатора Pt@C действительно приводит к увеличению адсорбции водорода у МОКП Cr-BDC на 45% при высоких давлениях. Увеличение концентрации адсорбированного водорода при давлениях выше 200 бар наблюдалось также для МОКП Zn-mIm и Cu-BTC, модифицированных катализатором Pt@C. Для Cu-BTC был обнаружен спровоцированный катализатором необычный эффект обратимого восстановления меди, сопровождающийся обратимым изменением адсорбции водорода при изменении давления.

Новым интересным результатом диссертационной работы является также получение и исследование в качестве адсорбента газов нового высокопористого углеродного материала из цинксодержащих МОКС, синтезированных для этой цели в ИОНХ РАН, с моно-, би- и тридентатными органическими лигандами. Оригинальность подхода состояла в том, что в исходных МОКС пор не было, но диссертант провел их высокотемпературную термическую обработку (карбонизацию), при которой органические составляющие служили источником углерода, а цинк испарялся лавинообразно, образуя микропоры практически одинакового размера и формы. При карбонизации МОКС с монодентатными лигандами

дефектность образующегося углеродного материала возрастала, а величина удельной поверхности пор определялась атомным отношением Zn/C в исходном МОКС.

Образцы, использовавшиеся в диссертационной работе, были детально аттестованы с использованием информативных и взаимно дополняющих методов рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии, комбинационного рассеяния света и дифференциальной сканирующей калориметрии. Положения, выносимые диссертантом на защиту, непосредственно вытекают из результатов проведенной им большой и внутренне согласованной экспериментальной работы. Обоснованность этих положений не вызывает сомнений. Диссертационная работа представляет собой завершенное научное исследование. Важность тематики, новизна и научная значимость полученных результатов позволяют оценить это исследование как обладающее несомненной актуальностью и практической значимостью.

Как наиболее значимые в фундаментальном и прикладном аспектах, можно выделить следующие новые результаты, полученные диссертантом:

1) Впервые на основе экспериментальных данных рассчитаны пределы применимости МОКП в качестве адсорбентов для систем хранения водорода и метана адсорбционного типа. Максимальная эффективность достигается при сочетании высокой пористости соединения и высокой плотности каркаса.

2) Предложен механизм повышения эффективной избыточной адсорбции водорода в области высоких давлений на МОКП, модифицированных катализатором диссоциативной хемосорбции водорода.

3) Впервые установлено влияние дентатности органического лиганда в непористом цинксодержащем МОКС на степень дефектности углеродного материала, получаемого при карбонизации.

4) Обнаружен сильный положительный эффект лабильности МОКП на его свойства в качестве адсорбента для компрессионных систем

адсорбционного типа. Для соединения Al-BDC достигнуто одноступенчатое сжатие водорода от 1 до 330 бар при повышении температуры от 77 К до комнатной.

Диссертация написана хорошим литературным языком с минимальным количеством опечаток. На основании подробного обзора литературы логично обоснованы тема диссертационной работы и выбор объектов и методов исследования. Большой объем полученных экспериментальных данных представлен в хорошо структурированном виде. По существу, у меня есть лишь одно замечание в отношении одного из пяти основных положений диссертационной работы, выносимых на защиту (страница 5 автореферата). А именно, положение 2 гласит:

«2. Влияние поверхностной модификация МОКП 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 МОКП до его рекомбинации.»

Обосновывая эту гипотезу на стр. 82 диссертации, автор делает два утверждения, которые выглядят взаимно исключающими. Утверждение первое (параграф 3): «– атомарный водород, находясь в диффундирующем состоянии, не вносит вклад в давление газовой фазы водорода, что будет отражаться в виде избыточной адсорбции.» Утверждение второе (последний абзац): «Однако повышение давления будет способствовать увеличению длины «пробега» диффундирующего водорода, тем самым увеличивая концентрацию водорода в каркасе МОКП (рис. 3.42) и смещению вправо равновесия $H_2 = 2H$.»

Возникает, как минимум, два вопроса: а) если есть равновесие $H_2 = 2H$, то почему атомарный водород не влияет на давление водорода молекулярного, и б) почему повышение давления молекулярного водорода увеличивает длину пробега атомарного водорода – каков механизм этого эффекта?

Высказанное замечание не умаляет значимости диссертационной работы. Общее впечатление о диссертации, несомненно, положительное. Объем и научный уровень выполненного исследования, степень проработки полученных данных свидетельствуют о высокой квалификации Чувикова С.В. как экспериментатора и вполне сформировавшегося самостоятельного исследователя. Свидетельством высокого научного уровня диссертационной работы является также публикация ее результатов в пяти статьях в международных журналах с хорошим рейтингом (Carbon, Physical Chemistry Chemical Physics и др.). В четырех из этих статей фамилия соискателя стоит первой в списке авторов, что указывает на его значительный вклад в их выполнение и написание. Плюс к тому, результаты диссертационной работы хорошо апробированы – они были доложены на 7-и международных и 2-х всероссийских конференциях.

Содержание диссертации соответствует паспортам двух специальностей: 1) специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (по химическим наукам), а именно следующим ее направлениям: 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 7. Установление закономерности «состав-структура-свойство» для твердофазных соединений и материалов; 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов, а также 2) специальности 1.4.4 – «Физическая химия» по следующим направлениям: 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов; 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; 9. Связь реакционной способности реагентов с их

строением и условиями протекания химической реакции; 12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Диссертация оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о докторской конференции Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и отвечает критериям, определенным п.п. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете 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 физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории физики высоких давлений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт
физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук»

АНТОНОВ Владимир Евгеньевич

Контактные данные:

тел.: 7(496) 522 40 27, e-mail: antonov@issp.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация:

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2

Подпись сотрудника Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна
Российской академии наук» В.Е. Антонова удостоверяю:

Ученый секретарь ИФТТ РАН

кандидат физико-математических наук

А.Н. Терещенко