

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 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Чувикова Сергея Владимировича направлена на решение задачи создания эффективных способов хранения водорода и метана при высоком давлении с использованием в качестве адсорбентов металл-органических координационных соединений и продуктов их карбонизации. Выбор темы исследования весьма актуален, так как решение поставленной задачи позволит существенно расширить сферы применения газообразных метана и водорода в качестве источников энергии - более энергоемких и экологически безопасных по сравнению с традиционными жидкими углеводородами. В частности, создание безопасных и эффективных способов хранения этих газов позволит использовать их в мобильных системах энергопотребления, включая автомобили и портативные топливные элементы.

Среди разнообразных подходов к решению данной задачи автор выбрал один из наиболее перспективных, и в то же время недостаточно разработанных, а именно, применение для хранения водорода и метана в качестве адсорбентов металл-органических координационных соединений (МОКС), при этом, особенно привлекательными выглядят металлоорганические каркасные полимеры (МОКП или MOF), обладающие высокой пористостью и рекордными значениями удельной поверхности. Кроме непосредственной проверки адсорбционных свойств в широком интервале давлений (вплоть до 750 бар) ряда коммерчески доступных МОКП с различным строением и архитектурой пор, Чувиков Сергей Владимирович изучает возможность повышения эффективности данных материалов, получая на их основе композиты Pt@МОКП с участием платинового катализатора. Еще один оригинальный подход, реализованный в работе, - получение углеродных материалов с развитой пористостью путём высокотемпературной карбонизации цинксодержащих МОКС. Новизна подхода в данной работе состояла в том, что в качестве исходных

соединений использовались относительно доступные комплексные соединения цинка, вовсе не являющиеся каркасными полимерами.

Во всех случаях автор проводил всестороннюю характеризацию исследуемых материалов методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, ИК- и КР - спектроскопии. В ряде случаев привлекались методы ЭПР, ДСК, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения. Исследование пористой структуры проводилось методом криосорбции азота. Адсорбционное взаимодействие исследуемых материалов с водородом и метаном автор изучал на специальной установке высокого газового давления. Для оценки эффективности изученных материалов в качестве адсорбентов для систем хранения водорода и метана высокого давления автором проводился расчет термодинамических параметров взаимодействия МОКП - адсорбат, строились изотермы адсорбции, рассчитывались изостерические теплоты. В результате проделанной работы были впервые получены экспериментальные данные по адсорбции H_2 и CH_4 при давлении до 750 бар для серии МОКП с различным строением и архитектурой пор, что позволило установить влияние удельной поверхности, теплоты адсорбции и температуры на величину максимума избыточной адсорбции и его положение на изотерме. Автору удалось выявить материалы, обладающие наилучшими газосорбционными свойствами, как среди немодифицированных МОКП, так и среди композитов $Pt@MOCP$, а также среди углеродных материалов, полученных путем карбонизации цинксодержащих МОКС.

Одно из важных достоинств работы – ее практическая направленность. Автор с особой тщательностью подходит к выбору оптимального критерия, позволяющего получить объективное представление о газосорбционных свойствах рассматриваемых материалов. В качестве такого критерия автор использует рабочую емкость. Анализируя полученные результаты, автор приходит к выводу, что эффективность адсорбционных систем хранения H_2 и CH_4 на основе изученных материалов ограничивается давлением 250-300 бар. В то же время автор показал перспективность использования МОКП для компрессионных систем адсорбционного типа.

Можно заключить, что Чувиков Сергей Владимирович выполнил большую научно-исследовательскую работу с применением комплекса современных методов исследования и получил весомые результаты, продемонстрировав при этом высокий уровень квалификации, что подтверждается большим количеством публикаций: результаты проведенного исследования представлены в 5 научных публикациях в журналах, рекомендуемых ВАК, и в тезисах семи докладов на конференциях. Содержание представленной диссертации соответствует научной специальности 1.4.15. «Химия твердого тела» по направлениям 1-3, 5-8, 10, а также специальности 1.4.4. «Физическая химия» по направлениям 3, 6, 9, 12.

Таким образом, положения, выносимые на защиту, полностью обоснованы, а выводы, сформулированные в диссертации, вполне достоверны и не вызывают сомнений. Можно отметить следующие наиболее яркие результаты, полученные в работе:

Показано, что модифицирование МОКП введением катализатора хемосорбции Pt@C обеспечивает значительное увеличение избыточной адсорбции водорода (до 45 %) при давлении свыше 300 бар.

Показано, что в результате приготовления модифицированного композита Pt@Cu-BTC и его первичного взаимодействия с водородом происходит частичная деградация пористого каркаса с образованием металлической меди. Полученный продукт демонстрирует максимальную адсорбционную емкость при высоких давлениях, что может свидетельствовать о специфическом взаимодействии Pt@Cu-BTC с H₂, вероятно, за счет обратимого восстановления Cu²⁺↔Cu⁺ в структуре.

Установлено влияние дентатности органического лиганда и атомного отношения Zn/C в исходных цинкодержащих МОКС на особенности строения и адсорбционную способность углеродных материалов, полученных при их карбонизации.

Следует отметить, что работа аккуратно оформлена, хорошо структурирована, количественные результаты сведены в таблицы и графики,

что упрощает восприятие материала.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. При описании кристаллического строения МОКП автор не всегда придерживается общепринятой кристаллохимической терминологии. Например, на стр. 11 диссертации читаем: «...каждый атом Cr окружен четырьмя соединительными карбоксилатными группами, центральным мостиковым O^{2-} »
2. В разделе «Выводы» автор пишет, что «эффективность адсорбционных систем хранения (водорода и метана) на основе изученных материалов ограничивается давлением 250-300 бар.» В то же время, чуть выше автор отмечает, что «...модификация МОКП путем введения катализатора хемосорбции Pt@C ... обеспечивает увеличение избыточной адсорбции водорода до 45 , но этот эффект проявляется только при давлении свыше 300 бар...». Нет ли здесь определенного противоречия?
3. В работе рассмотрены разнообразные по составу и строению металлоорганические каркасные полимеры, а также полученные на их основе композиты Pt@МОКП. Было бы интересно узнать мнение автора о наиболее перспективном типе МОКП, обладающим наилучшими газосорбционными свойствами. Также интересно услышать, какой (возможно, еще не синтезированный) МОКП мог бы стать идеальным адсорбентом H_2 и CH_4 .

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

профессор кафедры неорганической химии

химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения

высшего образования «Московский государственный университет имени

М.В. Ломоносова»

Морозов Игорь Викторович

Контактные данные:

тел.: 7(903)1736653, e-mail: morozov@inorg.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.01 – неорганическая химия

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ,
химический факультет.

Тел.: 7(495)9392870; e-mail: morozov@inorg.chem.msu.ru

Подпись официального оппонента, профессора химического факультета
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждение высшего
образования «Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова»
А.В. Яценко удостоверяю:

И.о. декана химического факультета,
Д.х.н., профессор РАН

С.С. Карлов