

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на **диссертацию** Токранова Александра Александровича «Адсорбционные свойства и физико-химические характеристики поверхности мезопористых силикагелей, модифицированных металлами (Tb, Ce, Ag, Ni)», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Актуальность темы. За последние годы возрос интерес к мезоструктурированным материалам кремния. Эти материалы имеют регулярные цилиндрические поры с перестраиваемым диапазоном диаметра от 2 до 50 нм и, следовательно, большую площадь поверхности (700-1200 м²/г), а также высокую химическую и термическую стабильность, что делает их пригодными для использования в адсорбции, катализе, разделении веществ и использовании в биотехнологиях. Золь-гель синтез является перспективным методом получения мезопористых кремнеземов. Темплатный синтез является одним из вариантов золь-гель метода и является наиболее распространенным методом получения силикагелей, поскольку он позволяет контролировать диаметр пор и площадь поверхности мезопористых силикагелей с помощью функциональной группы темплата.

Последние исследования в области получения новых мезопористых материалов связаны с допированием их редкоземельными металлами, позволяющим получать материалы с особыми и малоизученными свойствами. Таким образом, **актуальность** темы диссертации не вызывает сомнений, поскольку получение и исследование новых материалов на основе модифицированных мезопористых кремнеземов отвечает требованиям при решении ряда практических задач.

Научная новизна диссертационной работы Токранова Александра Александровича заключается в разработке способов синтеза мезопористых силикагелей, допированных редкоземельными элементами и модифицированных переходными металлами. Соискателем описаны методики допирования полученных мезопористых материалов редкоземельными элементами церием и тербием, а также, модифицирования их никелем и серебром.

Показано влияние условий синтеза мезопористых силикагелей на пространственную структуру упорядоченных кремнеземов. Изучена адсорбция соединений, склонных к различным видам межмолекулярных взаимодействий на мезопористом силикагеле, допированном церием, тербием и модифицированном никелем и серебром; определены физико-химические характеристики структуры и пористости новых материалов.

В диссертации представлены данные о кинетике гидрирования бензола и его производных на мезопористом силикагеле, допированном церием, тербием и модифицированным никелем и серебром.

Определено влияние природы допанта и модификатора на эффективность и селективность процессов адсорбции и катализа.

Изучен характер влияния структуры упорядоченного кремнезема и природы модификатора на селективность катализаторов в реакциях гидрирования гексена-1 и гексина-1.

Достоверность и обоснованность представленных в диссертационной работе Токрановым А.А. результатов определяется применением современного оборудования и взаимодополняющих современных физических и физико-химических методов исследования, соответствием полученных результатов фундаментальным законам естествознания и данным, полученным в независимых исследованиях. Положения, выносимые на защиту, теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены. Работа базируется на большом объеме литературных данных и экспериментальных результатов. Полученные результаты прошли всестороннюю апробацию на многочисленных научных конференциях; основные положения диссертационной работы опубликованы в ведущих научных журналах.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Представленная работа вносит вклад в развитие физической химии поверхностных явлений. Диссертационная работа расширяет круг эффективных и селективных катализаторов, применяемых в химических, нефтехимических, нефтеперерабатывающих производствах. Практическая значимость работы заключается в возможности применения модифицированных мезопористых силикагелей, как носителей катализаторов реакций гидрирования непредельных и ароматических углеводородов. Разработка новых материалов на основе допированного и модифицированного мезопористого силикагеля позволит повысить эффективность и селективность гетерогенных катализаторов для снижения стоимости готовой продукции химических, нефтехимических производств, а также для увеличения полноты использования сырья.

Общая характеристика работы

Работы выполнены в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» на кафедре физической химии и хроматографии.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы включающего 184 наименования работ отечественных и зарубежных авторов, изложена на 141 странице, содержит 52 рисунка и 6 таблиц.

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, сформулированы цель работы и основные задачи, научная новизна и практическая значимость диссертации.

В первой главе представлен литературный обзор по теме исследования. Большое внимание уделено анализу современных представлений о методах синтеза мезопористых материалов, их адсорбционных и каталитических свойствах. Обсуждается синтез мезопористого силикагеля, допированного редкоземельными элементами и модифицированного переходными металлами. Рассмотрены области применения материалов на основе модифицированного мезопористого силикагеля в качестве адсорбентов и катализаторов.

Во второй главе приведены методики получения мезопористых силикагелей, допированных церием, тербием и модифицированных никелем, серебром. Описано используемое оборудование, используемые реагенты, объекты исследования.

В третьей главе представлены результаты исследования структурных и морфологических характеристик рассматриваемых синтезированных и модифицированных материалов. Материалы на основе мезопористого кремнезема, допированного церием, тербием и модифицированного никелем и серебром изучены современными физическими и физико-химическими методами: низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP), рентгенофазового анализа (XRD), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Наличие металлов в синтезированных образцах подтверждено методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

В четвертой главе изучена адсорбция ряда органических веществ на композитах мезопористого силикагеля. Автором по данным обращенной газовой хроматографии рассмотрено влияние условий синтеза и модифицирования на природу взаимодействий адсорбент-адсорбат. На основании температурных зависимостей констант Генри рассчитаны теплоты адсорбции и стандартные молярные изменения энтропии. Вклады специфических и неспецифических взаимодействий в полную энергию адсорбции рассчитаны из зависимости дифференциальной теплоты адсорбции (Q) от поляризуемости исследуемых адсорбатов.

Рассмотрены закономерности влияния условий синтеза кремнезёмов на теплоту адсорбции и теплоту специфических взаимодействий ($\Delta\bar{Q}_1$, спец) адсорбатов, как

референтным мезопористым материалом МС, так и композитами с допированием и модифицированием переходными металлами. Указана роль пористости и ее изменения при допировании и модифицировании металлами на адсорбцию спиртов (этанола и метанола). Наблюдаемая инверсия теплот адсорбции некоторых адсорбатов (метанола и этанола) трактуется, как изменение способности адсорбата проникать в ряд пор, сопровождающееся варьированием энергетической составляющей адсорбции.

Обнаружено, что образцы, допированные редкоземельными элементами и модифицированные переходными металлами проявляют наиболее ярко выраженные адсорбционные свойства по отношению к исследуемым сорбентам по сравнению с немодифицированными МС.

В пятой главе исследованы каталитические свойства полученных материалов на основе мезопористого силикагеля в реакциях гидрирования смесей непредельных и ароматических углеводородов. Показано, что катализаторы на основе мезопористого силикагеля, допированного тербием, церием и модифицированного никелем, являются эффективными, но не селективными катализаторами гидрирования смесей непредельных углеводородов. Установлено, что оба катализатора на основе мезопористого силикагеля, допированного тербием, церием, модифицированного серебром, являются селективными по алкену при гидрировании смесей непредельных углеводородов, однако, образец Tb-Ag/МС является более эффективным. Отмечено, что образцы, модифицированные серебром, не проявляют заметной эффективности при гидрировании ароматических углеводородов.

Наибольшей эффективностью при гидрировании ароматических соединений обладал катализатор, модифицированный никелем (на Tb-Ni/МС через 20 минут от начала гидрирования при 150 °С конверсия бензола составляла 90%).

Обнаружено повышение эффективности катализатора при модифицировании поверхности допированного образца двумя металлами – никелем и серебром (на Ni-Ag/Tb-МС через 20 минут от начала реакции конверсия бензола достигает 94%), что связывают с уменьшением размеров кристаллитов при одновременном осаждении двух металлов на поверхности силикагеля, увеличении их дисперсность и числа активных центров.

В списке литературы соискатель приводит новейшие российские и зарубежные публикации по теме исследования. Автор по тексту диссертации использует литературные источники для объяснения обнаруженных закономерностей, интерпретации результатов и обоснования выводов. Авторитет цитируемых изданий и их разнообразие указывают на

серьёзный подход Токранова Александра Александровича к обеспечению достоверности и обоснованности результатов проведенного исследования.

Тем не менее, по работе имеется ряд следующих *вопросов и замечаний*:

1. Как можно объяснить значительные отличия теплот адсорбции и изменения дифференциальных энтропий адсорбции изомеров ксилола на образцах Tb-Ag/МС (табл.2). С чем они могут быть связаны?
2. С чем связано снижение удельной площади поверхности мезопористого силикагеля при допировании его тербием, и повышение при допировании церием? Сказывается ли это на сорбционных и каталитических свойствах материалов?
3. Сравнивали ли текстурные характеристики мезопористых силикагелей, синтезированных в гидротермальных условиях без использования автоклава?
4. Как подбирали условия синтеза мезопористых силикагелей для обеспечения оптимальной топологии поверхности для адсорбции и катализа. Какие параметры использовали в качестве критериев оптимальности?
5. Каковы погрешности расчета теплот адсорбции? Стоило бы провести статистическую обработку данных и определить доверительный интервал.
6. При каких режимах проводили регенерацию синтезированных образцов катализаторов перед следующим циклом реакции гидрирования?
7. В диссертации присутствуют незначительные опечатки.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования и не влияют на общую положительную оценку работы.

Диссертация Токранова Александра Александровича написана грамотным научным языком, оформлена с использованием широкого набора первичных экспериментальных данных и иллюстративного материала. Выдержана логическая последовательность изложения: введение, обзор литературы, описание объектов и методик исследования, экспериментальные данные, обсуждение результатов и выводы. По объему и структуре работа соответствует требованиям ВАК России, предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата наук.

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 27 научных трудах, включающих 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК, в том числе 8 статьях, входящих в базы цитирования Scopus, и в 18 сборниках тезисов докладов на профильных конференциях различного уровня.

Диссертационная работа Токранова Александра Александровича «Адсорбционные свойства и физико-химические характеристики поверхности мезопористых силикагелей, модифицированных металлами (Tb, Ce, Ag, Ni)», является актуальным завершённым

научным исследованием и удовлетворяет всем требованиям п. 9 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335)» и соответствует паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия (в п.п. 3, 4, 10). Автор Токранов Александр Александрович достоин присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

15 апреля 2025 года

Доктор химических наук, профессор
Профессор кафедры физической химии
Химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»
(Шифр и номенклатура специальности,
по которой защищена докторская диссертация:
02.00.04 – Физическая химия)



С.Н. Ланин

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Адрес: 119991 г. Москва, Ленинские горы, 1
Телефон: (495) 939-19-26
e-mail: SNLanin@phys.chem.msu.ru

Личную подпись Ланин С.Н.
ЗАВЕРЯЮ: 
Нач. отдела делопроизводства
химического факультета МГУ

Капустина Т.А.

