ОТЗЫВ
ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о кандидатской диссертации 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

В соответствии с современными тенденциями развития российской химической и нефтехимической отрасли, приоритетом является внедрение комплексных инновационных технологий, ориентированных на высокую эффективность производства, качество целевых продуктов, значительное сокращение потребления ресурсов. Разработка новых каталитических и сорбционных систем с улучшенными характеристиками играет решающую роль в достижении этих целей. Трудность заключается в отсутствии научно-обоснованных методов прогнозирования свойств и определения оптимального состава перспективных материалов, а также технологических режимов для конкретных промышленных процессов, что затрудняет их практическую реализацию. Мезопористые силикагели (МС) представляют собой перспективные материалы для адсорбционных и каталитических применений, благодаря своей химической инертности, высокой удельной поверхности, термической и механической стабильности, коммерческой доступности, а также низкой токсичности. Контроль размера пор и площади поверхности МС достигается посредством темплатного синтеза. Модификация поверхности МС наночастицами переходных металлов позволяет повысить их селективность в процессах адсорбции веществ различных классов, в том числе токсичных и биологически активных соединений (витаминов, аминокислот). Кинетические исследования каталитической активности МС, допированных редкоземельными элементами и модифицированных металлами направлены на оптимизацию процессов как окисления органических и неорганических соединений, так и реакций гидрирования и дегидрирования.

В связи с вышесказанным, **актуальность** диссертационной работы А.А. Токранова, посвящённой синтезу и исследованию адсорбционных свойств мезопористых силикагелей, допированных церием, тербием и модифицированных никелем и серебром, а также изучению возможности применения полученных материалов в качестве эффективных и селективных катализаторов гидрирования ароматических и непредельных углеводородов, не вызывает сомнения.

Диссертация А.А. Токранова имеет традиционную структуру и включает введение, обзор литературы (глава 1), экспериментальную часть с подробным описанием использованных материалов, оборудования и методов исследования (глава 2), обсуждение результатов (главы 3-5), выводы, а также список использованной литературы (184 источника). Диссертация изложена на 141 стр., содержит 52 рисунка и 6 таблиц. Рукопись диссертационной работы ***аккуратно оформлена***, пронумерована, написана с применением современной номенклатуры в области физической химии межмолекулярных взаимодействий, адсорбции, кинетики и катализа. Включает четкие и лаконичные формулировки основных полученных результатов и выводов; таблицы, графики и диаграммы в большинстве случаев содержат исчерпывающую информацию по полученным новым данным.

Во ***введении*** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы его цели и задачи, отражена новизна и значимость полученных результатов, сформулированы положения, вы-

носимые на защиту, приведены результаты апробации работы и публикации по теме диссертации.

Первая глава диссертационной работы представляет собой обзор литературы и посвящена анализу современных представлений о методах синтеза мезопористых материалов, изучении их адсорбционных и каталитических свойств. Описываются различные методики синтеза мезопористого силикагеля, а также способы допирования редкоземельными элементами и модифицирования различными переходными металлами. Рассмотрено применение материалов на основе мезопористых силикагелей, допированных редкоземельными элементами и модифицированных переходными металлами, в качестве адсорбентов и катализаторов различных процессов. На основании проведенного глубокого анализа литературы автор аргументированно формулирует цель и целесообразность проведения исследований; обосновывает применение церия и тербия в качестве допантов мезопористого силикагеля и в качестве модификаторов - наночастиц никеля и серебра.

Во ***второй главе*** описаны разработанные автором методики синтеза мезопористых силикагелей (МС), допированных тербием и церием, модифицированных никелем, серебром. Приведены основные формулы для расчета хроматографических и термодинамических характеристик адсорбции, каталитических параметров исследуемых реакций, а также формулы для теоретического расчета энтропии образования активированного комплекса.

В ***третьей главе*** приведены структурные и морфологические характеристики синтезированных материалов на основе мезопористого силикагеля, полученные с использованием современных физико-химических методов исследования: низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP), рентгеноструктурного анализа (XRD), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), ИК-спектрометрии.

В ***четвертой главе*** изучена адсорбция соединений, склонных к различным видам межмолекулярных взаимодействий на синтезированных материалах. Автором рассчитаны теплоты адсорбции и стандартные мольные изменения энтропии; вклады различных видов взаимодействий в полную энергию адсорбции. Установлено, что на адсорбцию различных классов соединений оказывает влияние природа металла-допанта и металла-модификатора. Отмечено, что теплоты адсорбции большинства соединений выше на модифицированных мезопористых силикагелях. Показано, что теплоты адсорбции соединений, склонных к специфическим взаимодействиям выше на образцах, допированных церием.

В ***пятой главе*** исследована каталитическая активность полученных на основе мезопористого силикагеля материалов в реакциях гидрирования ароматических и непредельных углеводородов. приведены данные по исследованию влияния природы допанта и модификатора на селективность катализаторов в реакции гидрирования непредельных углеводородов. Получены значения энергии активации реакции гидрирования гептин-1, гексин-1, гептен-1, гексен-1 на образцах, допированных тербием и церием, и модифицированных серебром. Показано, что на образце, допированном церием и модифицированном серебром, энергия активация реакции гидрирования алкина ниже, чем алкена, что подтверждается высоким значением селективности по алкену. Автором был установлен состав продуктов гидрирования и изучено влияние природы металла-допанта на содержание изомеров в продуктах гидрирования. Показано также, что природа допанта влияет на каталитическую активность в реакции гидрирования бензола. Так, конверсия бензола выше на образце, допированном тербием и модифицированном переходными металлами, чем на образце, допированном церием.

Выводы сформулированы корректно и полностью отражают результаты исследований.

Научная новизна диссертационной работы А.А. Токранова определяется совокупностью впервые полученных данных об адсорбционных и каталитических свойствах мезопористых силикагелей, допированных редкоземельными элементами и модифицированных переходными металлами. Автором разработаны методики получения мезопористого силикагеля темплатным методом в щелочной среде. В работе впервые методом инверсионной газовой хроматографии получены физико-химические характеристики адсорбции соединений, вступающих в различные виды межмолекулярных взаимодействий, на мезопористых силикагелях, допированных тербием и церием, модифицированных никелем и серебром. Полученный набор термодинамических характеристик адсорбции на исследованных поверхностях для ряда соединений весьма нетривиален и может быть объектом отдельного самостоятельного исследования. Представлены новые, ранее не описанные в литературе, результаты кинетических исследований гидрирования бензола и его производных на мезопористом силикагеле, допированном тербием и церием, модифицированном никелем, серебром; высказана гипотеза о влиянии природы допанта и модификатора на эффективность и селективность процессов адсорбции и катализа.

При ознакомлении с материалами диссертации и авторефератом можно сделать однозначный вывод о том, что А.А. Токранов является ***сложившимся специалистом*** в области хроматографических методов исследования, адсорбции, химии поверхности, кинетики гетерогенных и топохимических реакций и теории межмолекулярных взаимодействий. Диссертант профессионально владеет техникой хроматографических измерений, глубоко понимает методологию физико-химических исследований, верно интерпретирует получаемые физико-химические величины. Высокий научный и методический уровень представленной диссертации позволяют охарактеризовать диссертанта как самостоятельного и сложившегося специалиста в области физической химии, адсорбции, кинетики и катализа.

Достоверность полученных в диссертации А.А. Токранова результатов и выводов не вызывает сомнений, поскольку они согласуются с данными литературы, получены на современном оборудовании, характеризуются внутренней непротиворечивостью результатов эксперимента с известными теоретическими положениями, выраженным физическим смыслом использованных теоретических моделей и полученных закономерностей. Гипотеза о взаимосвязи адсорбционных свойств поверхности изученных композиционных материалов с селективностью реакций гидрирования алкин/алкеновых смесей согласуется с результатами аналогичных исследований, полученных ранее другими авторами.

Работа прошла очень хорошую ***апробацию***. Основные материалы диссертации изложены в 18 публикациях (из списка в автореферате): из них 9 статей в профильных изданиях, включая статьи в ведущих международных журналах по вопросам кинетики и катализа (*"Catalysis Letters"* и *"International Journal of Chemical Kinetics"*). Практически во всех публикациях фамилия диссертанта в списке соавторов стоит на первом месте, что дополнительно указывает на большой личный вклад соискателя и свидетельствует о высоких этических принципах научного руководителя. Физико-химическая направленность изданий позволяет сделать вывод о том, что широкий круг специалистов в области физико-химических основ кинетики и катализа, химии поверхности и межмолекулярных взаимодействий имели возможность ознакомиться с новыми и весьма интересными результатами исследований А.А. Токранова. Автор диссертации неоднократно докладывал о результатах диссертационной работы на конференциях различного уровня. Важно обратить внимание автора диссертации на то, что подробное изложение методик синтеза исследованных материалов, а также сведения об их каталитической эффективности и селективности указывают на необходимость закрепления за авторами их приоритета по практическому применению полученных результатов. Поэтому считаю необходимым рекомендовать автору диссертации и его

коллегам ряд найденных решений по селективному гидрированию с использованием исследованных материалов в виду их высокой практической важности запатентовать. Автореферат и публикации ***полностью отражают*** содержание диссертационной работы, соответствующей паспорту научной специальности 1.4.4. – физическая химия (п. 3, 7-9, 12).

По диссертационной работе А.А. Токранова имеется ряд ***отдельных замечаний*** и связанных с ними ***вопросов*** и ***уточнений***.

1. В заключении по главе 3 на стр.77 сказано, что *"Наночастицы никеля лучше диспергированы и равномерно распределены по поверхности и внутри пор материалов"*, однако размер пор для соответствующих Ni-содержащих материалов не превышает 4 нм (табл.1 стр.8 автореф.), а средний размер наночастиц никеля равен 13.8 нм. Это же касается и наночастиц других металлов. Какова истинная локализация наночастиц в исследованных образцах?

2. Почему в автореферате на рис.2 приведена изотерма адсорбции/десорбции с практически отсутствующей петлёй гистерезиса, в то время как в тексте диссертации (62-64 стр.) приведены кривые с ярко выраженными петлями, более надёжно характеризующими пористую структуру исследованных образцов катализаторов?

3. Не могу согласиться с рядом утверждений автора диссертации: 1) *"при сорбции н-алканов на модифицированных образцах силикагеля наряду с дисперсионными силами действуют неспецифические индукционные электростатические силы"* (стр.82 диссер.) - во-первых, индукционные электростатические силы не могут быть неспецифическими(!), во-вторых, у *н*-алканов этот вид м/м взаимодействий отсутствует(!); 2) *"Для молекул ацетона и этилацетата теплоты адсорбции значительно возрастают по сравнению с теплотами адсорбции спиртов, что может быть связано с изменением химического состава адсорбата за счет отщепления атомов водорода и образования соответствующих радикалов"* (стр.93-94 диссер.) – речь идёт о физической адсорбции, а не хемосорбции, поэтому никакого изменения *химического состава адсорбата* в процессе физической адсорбции быть не может!

4. На рис. 4.5 и 4.10 (диссер.) не указана температура, при которой рассматривается энтальпийно-энтропийная компенсация. Напомню, что в зависимости от температуры местоположение точек в указанных координатах будет меняться и в области низких температур будет преобладать энтальпийный фактор. Кроме того, непонятно, почему хроматографические измерения выполнены в интервале температур (190-220°C), сильно отличающемся от условий изученных реакций гидрирования (130-150°C). Насколько корректно в этом случае связывать адсорбционные свойства с селективностью в реакции гидрирования (см. заключение к гл.4 диссер.)?

5. Каков механизм действия допантов и переходных металлов, используемых в качестве модификаторов, на процессы адсорбции и катализа. Что определяет механизм их каталитического действия: электронная структура или размеры (радиус) атомов металлов? Кроме того, в какой форме находится металл-допант в структуре образца? В виде чистого металла или оксида? Если оксида, то в какой степени окисления и стехиометрическом соотношении с кислородом?

6. Почему концентрация алкина в смесях гептин-1/гептен-1, гексин-1/гексен-1 была выбрана 30%? Проводились ли исследования при других процентных соотношениях?

7. На сколько возможно снизить содержание металлов-модификаторов в исследованных образцах катализаторов без существенного снижения их каталитической активности в реакциях гидрирования ароматических и непредельных углеводородов?

8. В списке литературы встречаются неоднократные ошибки и имеются неточности при ссылке на собственные работы и работы других авторов. Например, дублируются ссылки [19] и [179], [96] и [153],

[152] и [163] и др., а также имеются неточности в выходных данных: [153], [163], [178] и др., что весьма неожиданно, поскольку это ссылки на собственные работы автора диссертации. Также не вполне понятно, для чего приводить ссылки на переводные (англоязычные) версии статей, оригиналы которых изданы на русском языке (то же самое касается и списка публикаций диссертанта в автореферате). Особо подчеркну, что весьма скромен список литературы при цитировании работ по инверсионной газоадсорбционной хроматографии, а приведённые в диссертации ссылки явно не отражают объективную картину состояния исследований в данной области науки ([60]-[64]). Имеются ссылки с пропущенной нумерацией – в ссылке под номером [149] указано две работы, причём разных авторов. На стр.21 диссертации к рис.1.5 дана ссылка на работу [41], однако в тексте работы [41] указанный рисунок отсутствует. И наконец, непонятно, почему в ряде ссылок ([2], [3], [4], [8], [13], [14], [40] и др.) в списке литературы указана фраза *"Текст: непосредственный"*, а у других нет? Это вносит определённую путаницу, если учесть, что по ГОСТу Р 7.0.100–2018 применение этого *элемента описания* не обязательно в списках литературы.

Сделанные замечания и возникшие вопросы по ряду позиций не снижают общей ***положительной оценки*** диссертационного исследования А.А. Токранова.

Теоретическая и практическая значимость полученных в ходе работы результатов и сделанных выводов определяется вкладом, который они вносят в развитие фундаментальной науки, в частности, в физическую химию поверхностных и сорбционных явлений, а также возможностью их использования при разработке селективных адсорбентов и катализаторов для различных промышленных процессов. Результаты работы ***могут быть использованы*** в проведении научных исследований в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (г. Москва), Воронежском государственном университете (г. Воронеж), Самарском государственном техническом университете (г. Самара), Самарском национальном исследовательском университете им. С.П. Королёва (г. Самара), Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва), Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (г. Москва), Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск) и в других научно-образовательных центрах страны, а также в учебных курсах по физико-химическим основам катализа, хроматографии, теории межмолекулярных взаимодействий, адсорбции и физической химии поверхностных явлений. Замечу, что предложенные новые эффективные материалы селективного гидрирования смесей непредельных углеводородов, без сомнения, будут интересны и востребованы специалистами в области нефтехимического синтеза и катализа, переработки промышленных отходов и получения высококачественных топлив.

В **заключение** необходимо отметить, что диссертация Александра Александровича Токранова является завершенной научной работой, в которой на основании выполненных соискателем исследований получены новые и перспективные результаты в области физической химии поверхностных и сорбционных явлений, расширены представления о разработке новых эффективных и селективных катализаторов. Рассматриваемая диссертационная работа Токранова Александра Александровича «Адсорбционные свойства и физико-химические характеристики поверхности мезопористых силикагелей, модифицированных металлами (Tb, Ce, Ag, Ni)» по актуальности и новизне задач, уровню их решения и значимости результатов полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (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).

Резюмируя всё вышеизложенное, можно заключить, что соискатель учёной степени Александр Александрович Токранов, безусловно, ***заслуживает присуждения*** ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент:
доктор химических наук
(специальности 02.00.04 – физическая химия и
02.00.02 – аналитическая химия), член НСАХ РАН,
профессор кафедры аналитической и физической химии
химико-технологического факультета Самарского
государственного технического университета
(443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
Самарский государственный технический университет,
химико-технологический факультет, кафедра аналитической
и физической химии
e-mail: snyashkin@mail.ru,
тел.: (846) 3222251

Яшкин Сергей Николаевич
15 апреля 2025 года

Подпись д.х.н., профессора Яшкина С.Н. заверяю:
Ученый секретарь СамГТУ, д.т.н. Ю.А. Малиновская