



**МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение
высшего образования
«Воронежский государственный
университет»
(ФГБОУ ВО «ВГУ»)**

Университетская пл., 1, Воронеж, 394018.
Тел. (473) 220-75-21. Факс (473) 220-87-55.
E-mail: office@main.vsu.ru
<http://www.vsu.ru>
ОКПО 02068120, ОГРН 1023601560510
ИНН/КПП 3666029505/366601001

_____.20 _____ № _____
На № _____ от _____ .20 _____



УТВЕРЖДАЮ
И.о. проректора Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования
«Воронежский государственный
университет»,
доктор физ.-мат. наук,
Костин Д.В.
«29» апреля 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ») на диссертационную работу
Токранова Александра Александровича
«Физико-химические и адсорбционные свойства мезопористых силикагелей, модифицированных
металлами (Tb, Ce, Ag, Ni)»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4 – физическая химия

1. Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена на кафедре физической химии и хроматографии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева».

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников из 184 наименований, содержит 141 странице общего текста, включая 52 рисунка и 6 таблиц.

Диссертационная работа представляет собой логично выстроенное и завершенное научное исследование и работа посвящена решению проблемы физической химии поверхностных и сорбционных явлений – получению новых материалов на основе модифицированных силикагелей для использования их в качестве адсорбентов и катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов. Решение указанной проблемы способствует разработке эффективных экологически безопасных и энергосберегающих процессов в различных отраслях промышленности. В работе получены новые и перспективные результаты в области физической химии поверхностных и сорбционных явлений, которые расширяют представления о получении упорядоченных кремнеземов, допированных редкоземельными элементами, для разработки новых селективных катализаторов в том числе в реакциях селективного гидрирования.

По объему и структуре работа соответствует требованиям ВАК России, предъявляемым на соискание степени кандидата наук.

2. Актуальность темы.

Публикация работ Курода и Бека в 90-е годы XX века положило начало широкого круга исследований упорядоченных мезопористых материалов (ММ). Адсорбенты на основе диоксида кремния широко используются в качестве катализаторов в различных отраслях, включая

нефтехимическую, фармацевтическую и пищевую промышленность. Особое значение приобретают материалы с допированием редкоземельными элементами (РЗЭ) таких как лантан, церий, ниобий, тербий и диспрозий. Добавление РЗЭ определяет модификацию адсорбентов с увеличением дисперсности металла-модификатора на поверхности синтезируемого материала, что приводит к образованию большего количества активных центров. Актуальность применения модифицированных кремнезёмов в адсорбции обусловлена их высокой эффективностью в решении современных экологических и технологических задач. Одним из ключевых аспектов катализа с применением селективных катализаторов является их использование для получения высокочистых соединений, а также для удаления нежелательных примесей из нефтяных фракций, таких как ацетиленовые углеводороды, которые могут негативно влиять на качество и стабильность конечного продукта. Для понимания механизма каталитических реакций, протекающих на иммобилизованных наночастицах металлов, необходима информация как о силе и природе их взаимодействия с реагентами и носителями, так и о электронодонорных и электроноакцепторных характеристиках самой поверхности носителей. Необходимы достоверные знания как о сорбционных, так и каталитических свойствах новых кремнезёмных материалов, допированных РЗЭ с привлечением современных методов исследования (низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, газовой хроматографии, спектроскопических методов и др.). Высокая химическая и термическая стабильность определяют перспективность использования ММ в качестве носителей катализаторов с допированием их редкоземельными элементами и модифицированием переходными металлами. Это позволяет повысить эффективность селективности адсорбентов и катализаторов на основе ММ. Изучение влияния природы допантов и модификаторов на адсорбционные и каталитические свойства мезопористых кремнезёмов является важной научной задачей. **Конкретная цель работы** состояла в синтезе мезопористых силикагелей, модифицированных металлами, изучение их физико-химических и адсорбционных свойств, а также возможности применения их в качестве катализаторов в реакциях селективного гидрирования.

3. Степень достоверности результатов и обоснованности научных положений, выводов и заключений диссертационного исследования

Положения, выносимые на защиту, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы и заключение соответствуют содержанию работы, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат данным литературы. Достоверность и обоснованность полученных в диссертации А.А. Токранова результатов определяется системностью исследований, всесторонним анализом и воспроизводимостью экспериментальных данных, применением современных вариантов газовой хроматографии, инфракрасной спектроскопии, рентгенофазовой спектроскопии, растровой электронной микроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Полученные автором результаты сравнивались с данными, опубликованными в профильных российских и международных научных журналах. Все выводы работы Токранова Александра Александровича обоснованы, а результаты работы опубликованы в профильных российских и международных научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

4. Научная новизна диссертационной работы состоит в разработке способов синтеза мезопористых силикагелей с их допированием редкоземельными элементами *тербием* и *церием*. Автор описывает подход к модификации мезопористых сорбентов никелем и серебром. Токрановым А.А. с использованием современных методов анализа представлено описание особенностей изменения пространственной структуры упорядоченных кремнезёмов в зависимости от условий их синтеза.

Соискателем изучена адсорбция соединений, склонных к различным видам межмолекулярных взаимодействий на мезопористом силикагеле, допированном *тербием* и *церием* и модифицированном никелем и серебром; получены физико-химические характеристики структуры и пористости новых ММ, позволяющие варьировать адсорбционные свойства новых материалов.

Автором представлены новые данные о кинетике гидрирования бензола и его производных на мезопористом силикагеле, допированном *тербием* и *церием* и модифицированном никелем и серебром.

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

Рассчитаны адсорбционные характеристики синтезированных образцов методом обращенной газовой хроматографии.

Установлена связь между термодинамическими характеристиками адсорбции реагентов и их селективностью в реакции гидрирования смесей непредельных углеводородов.

Изучен характер влияния структуры упорядоченного кремнезема, природы модификатора на селективность катализаторов в реакциях гидрирования ароматических и ацетиленовых углеводородов на примере гидрирования бензола, ксилолов, смесей гексин-1/гексен-1, гептин-1/гептен-1.

5. Фундаментальная значимость работы.

Представленная работа вносит вклад в развитие физической химии поверхностных и сорбционных явлений. Диссертационная работа расширяет круг эффективных и селективных катализаторов, применяемых в химических, нефтехимических, нефтеперерабатывающих производствах.

6. Практическая значимость работы заключается в рассмотрении применимости наноструктурированных кремнезёмов, как носителей для катализаторов в процессах гидрирования непредельных и ароматических углеводородов. Разработка новых материалов позволит повысить эффективность и селективность гетерогенных катализаторов для снижения стоимости готовой продукции химических, нефтехимических производств, а также для увеличения полноты использования сырья.

7. Достоверность представленных в диссертационной работе данных обеспечивается применением современного оборудования и взаимодополняющих современных физических и физико-химических методов исследования (низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, сканирующей электронной и просвечивающей микроскопии, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов, газовой хроматографии), соответствием полученных результатов фундаментальным законам естествознания и данным, полученным в независимых исследованиях. Соискатель активно пользуется российскими и международными литературными источниками для интерпретации результатов и обоснования выводов. Полученные результаты прошли всестороннюю апробацию на многочисленных научных конференциях. Основные положения диссертационной работы опубликованы в авторитетных научных журналах.

8. Структура и объем работы

Диссертация представлена в печатном виде с текстом, состоящим из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников из 184 наименований, содержит 141 страницу общего текста, включая 52 рисунка и 6 таблиц.

9. Основные результаты исследования.

Во введении четко обоснована актуальность и новизна работы, определены цели и задачи исследования. Из представленной информации следует, что работа имеет необходимое для диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук содержание.

Обзор литературы посвящен анализу современных представлений о методах синтеза мезопористых материалов, их адсорбционных и каталитических свойствах. Приведена информация о видах мезопористых материалов и основных методах их синтеза, проанализированы особенности адсорбции на мезопористых материалах, рассмотрены материалы на основе мезопористого силикагеля, применяемые в качестве адсорбентов и носителей для катализаторов.

Обсуждается синтез мезопористого силикагеля, допированного редкоземельными элементами и модифицированного переходными металлами. Также рассмотрены катализаторы, применяемые в процессах гидрирования непредельных и ароматических углеводородов.

Приведено современное состояние теории и практики газовой хроматографии, применяемой для изучения термодинамики адсорбции летучих органических соединений органических веществ, принадлежащих к различным классам соединений, на адсорбентах.

Автором проанализировано значительное количество литературных источников, в том числе тех, которые опубликованы в последние годы. Материал изложен логично и четко. На

основании проведенного анализа литературных источников сформулированы цели и задачи диссертационной работы, определены методы исследования.

Во второй главе представлены способы (методики) получения мезопористых силикагелей, допированных тербием или церием, модифицированных никелем и серебром (Tb/МС, Се/МС, Tb-Ni/МС, Tb-Ag/МС, Се-Ag/МС, Се-Ni/МС). Описаны методы исследования физико-химических характеристик сорбентов, определения из полученных данных термодинамических и кинетических параметров, характеризующих взаимодействия адсорбент – адсорбат. Автором приведены методики изучения адсорбции соединений, склонных к различным видам межмолекулярных взаимодействий на мезопористом силикагеле. В каждой из методик описаны источники возможных ошибок и доверительные интервалы получаемых величин. Описаны условия исследования адсорбционных свойств синтезированных образцов методом обращенной газовой хроматографии, приведены условия исследования кинетики гидрирования непредельных и ароматических углеводородов, формулы для теоретического расчета энергии активации и энтропии образования активированного комплекса.

Третья глава содержит структурные и морфологические характеристики рассматриваемых синтезированных и модифицированных материалов. Материалы на основе мезопористого кремнезема, допированного тербием, церием 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 рентгенофазового анализа. Методом СЭМ определены размеры и форма кремнезёмов, допированных тербием и церием, в том числе после модификации серебром и никелем.

Автор с использованием метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота приводит детализированную информацию о закономерностях изменения удельной площади поверхности, диаметра и объема пор, как для образца сравнения МС, так и композитных материалов. Приведено обсуждение какое влияние оказывают допанты (тербий и церий) и отмечается особенности изменения объемов пор при модификации никелем и серебром.

Методом рентгеновской дифракции рассмотрено структурообразование кремнезема с допированием тербием и церием, а также при модификации серебром и никелем. Отмечается характер фазообразования допантов и модификаторов с подтверждением вида дифрактограмм и указанием рефлексов, относящихся к металлической фазе.

В четвертой главе изучена адсорбция ряда органических веществ на композитах мезопористого силикагеля. Автором по данным газовой хроматографии рассмотрено влияние условий синтеза и модификации на природу взаимодействий адсорбент-адсорбат. На основании температурных зависимостей констант Генри рассчитаны теплоты адсорбции и изменения дифференциальной энтропии адсорбции.

Рассмотрены закономерности влияния условий синтеза кремнезёмов на теплоту адсорбции и теплоту специфических взаимодействий (ΔQ_1 , спец) адсорбатов, как референтным мезопористым материалом МС, так и композитами с допированием и модификацией переходными металлами (например, Ni/МС, Tb-Ni/МС).

На основе зависимости между теплотой и энтропией адсорбции показана доминирующая роль энтропийного фактора в адсорбции тестовых соединений на синтезированных МС. Указана роль пористости и ее изменения при допировании и модификации металлами. Инверсия теплот адсорбции некоторых адсорбатов (метанола и этанола) трактуется как изменение способности адсорбата проникать в поры, что сопровождается варьированием энергетической составляющей адсорбции.

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

В пятой главе рассмотрены каталитические свойства композитов мезопористого кремнезема в реакциях гидрирования бензола и ксилолов. Также изучено влияние допирования редкоземельным элементом на селективность синтезированных катализаторов в реакции гидрирования смесей непредельных углеводородов. Автором установлено, что допирование тербием мезопористого кремнезема, содержащего никель или серебро ведет к усилению каталитической активности катализатора в реакции гидрирования по отношению к производным бензола. Отмечено значительное влияние природы допанта на каталитическую активность образца.

Соискателем изучен характер влияния температур и природы синтезированного кремнезема (с допированием и модификацией переходными металлами и без) на селективность материала и конверсию ароматических углеводородов.

Выводы охватывают все выносимые на защиту положения и объективно отражают полученные научные результаты. Таким образом, поставленная соискателем цель является достигнутой; все задачи в полной мере решены; результаты исследования всесторонне обоснованы.

В списке литературы соискатель приводит новейшие публикации по теме исследования. Автор по тексту диссертации использует литературные источники для объяснения прослеживаемых закономерностей, интерпретации результатов и обоснования выводов, что указывают на серьезный подход Токранова Александра Александровича к обеспечению достоверности и обоснованности результатов проведенного исследования.

Результаты работы могут быть использованы в проведении научных исследований в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (г. Москва), Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (г. Москва), Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН 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.

10. Отмечая в целом несомненные достоинства рецензируемой диссертационной работы, необходимо обратить внимание автора на следующие моменты:

- 1) В теоретической и практической значимости указано, что *«показано, что полученные материалы являются перспективными катализаторами селективного гидрирования»*. Ранее научной группой уже были изучены кремнеземы с допированием РЗЭ перспективные в качестве катализаторов гидрирования. В чем особенность материалов в представленной работе в реакциях гидрирования в сравнении с кремнеземами, допированными лантаном и диспрозием?
- 2) Проводилась ли сравнение образцов, синтезированных в гидротермальных условиях без использования автоклавирования?
- 3) Автором указано, что разработан метод синтеза мезопористых силикагелей, допированных редкоземельными и модифицированных переходными металлами, с развитой поверхностью, в щелочной среде без использования автоклава. В данном случае можно ли говорить о разработке метода синтеза, так как он в литературе ранее был описан и используется? Возможно, речь идет о разработке способов золь-гель синтеза без гидротермальной обработки.
- 4) По положениям:
Автором приведено первое положение «Методика синтеза адсорбентов...». Идет ли речь о сертифицированной методике или о способе синтеза?

- 5) Рекомендуется **указать метод**, которым были получены «Экспериментальные данные о термодинамических характеристиках адсорбции органических соединений, относящихся к различным классам, на адсорбентах на основе мезопористого силикагеля, допированного тербием и церием, модифицированного никелем и серебром;» (адсорбционным, хроматографическим, калориметрическим или др.), так как каждый из экспериментальных методов имеет вклад систематической и случайной погрешности, а также предполагает специфику рассмотрения термодинамических параметров в рамках тех или иных допущений.

11. Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям ВАК Минобрнауки России

Оценка качества оформления работы

Диссертация 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.

Материалы диссертации опубликованы в 28 научных трудах, в том числе 10 статьях – в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации, а также в 18 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

В целом диссертацию Токранова Александра Александровича можно рассматривать как самостоятельный и законченный научный труд, в котором на основании выполненных соискателем исследований получены экспериментально и обоснованы теоретически условия синтеза мезопористых кремнезёмов с допированием редкоземельными элементами (тербием и церием), а также, модифицированных серебром и никелем, для изменения сорбционных и каталитических свойств. Различие в сорбционных свойствах позволяет обосновывать выбор сорбентов для хроматографического разделения органических веществ. Варьирование каталитических свойств мезопористых кремнезёмов обуславливает выбор селективных материалов для катализа гидрирования ароматических и ацетиленовых веществ.

Диссертация написана хорошим научным языком и аккуратно оформлена.

Автореферат и публикации полно и адекватно отражают основное содержание представленной диссертационной работы. Автореферат диссертации соответствует основным положениям работы.

Диссертационная работа Токранова А.А. отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Материалы диссертации достаточно полно представлены в опубликованных статьях и апробированы на международных и всероссийских конференциях. Полученные результаты полностью соответствуют заявленным целям и задачам. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационное исследование Токранова Александра Александровича представляет завершённую научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований решена фундаментальная научная задача, имеющая существенное значение для развития физической химии поверхностных и сорбционных явлений. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия, а именно как научное исследование о количественных взаимодействиях между химическим составом, структурой вещества и его свойствами, в том числе в (п. 3) – Установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях, (п. 7) – Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, (п. 10) – Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции, согласно которым в диссертационной работе получены новые и перспективные результаты в области физической химии поверхностных и сорбционных явлений. В диссертационной работе Токранова А.А. содержится решение задачи, имеющей важное теоретическое и практическое значение, она вносит значительный вклад в физическую химию.

По объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Токранова Александра Александровича «Физико-химические и адсорбционные свойства мезопористых силикагелей, модифицированных металлами (Tb, Ce, Ag, Ni)», соответствует требованиям п.п. 9, 10 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24.09.2013 г. № 842 (в ред. постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335), а ее автор, Токранов Александр Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Содержание работы, автореферат и отзыв на диссертацию Токранова А.А. рассмотрены и одобрены на заседании кафедры аналитической химии химического факультета ФГБОУ ВО «ВГУ» 16 апреля 2025 г.,

протокол № 1002-04 от 16.04.2025 г.

Заведующий кафедрой аналитической химии,
кандидат химических наук, доцент

Елисеева Т.В.

Отзыв составил:

доктор химических наук

(02.00.04 – физическая химия), доцент,

профессор кафедры аналитической химии

ФГБОУ ВО "ВГУ"

29.04.2025

С. И. Карпов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования "Воронежский государственный университет"

Адрес: Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

Тел./факс: +7(473)-2208-755/+7(473)-2208-932

e-mail: karsiv@mail.ru



федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)	
подпись	<i>Елисеевой Т.В.</i>
завещаю	<i>Карпова С.И.</i>
подпись, расшифровка подписи	<i>С.И. Карпов</i> 29.04.2025