

Отзыв официального оппонента Захарова Бориса Александровича на диссертацию Сизикова Артема Александровича «Двойные клатратные гидраты метана с бромидом тетрабутиламмония, трибутилфосфиноксидом и изопропанолом», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность выбранной темы

Клатратные гидраты представляют интерес с как с фундаментальной, так с практической точки зрения. Они способны аккумулировать большие объемы газа, поэтому являются перспективными материалами для хранения и транспортировки газов, а также разделения газовых смесей. Согласно ряду источников, в криолитозоне и на дне Мирового океана находятся большие запасы природного газа именно в газогидратной форме, что делает гидраты перспективным источником топлива. Одной из важнейших проблем, препятствующих использованию клатратных гидратов для перевозки и хранения газа, является то, что эти вещества термодинамически стабильны только в условиях низких температур и высоких давлений. Поэтому с практической точки зрения повышение температуры и понижение давления существования газовых гидратов является актуальной задачей. Одним из наиболее перспективных решений такой задачи является получение двойных гидратов (газ – вспомогательное вещество – вода). К сожалению, в настоящее время информация о составах и часто структурах веществ, образующихся в таких системах, в литературе отсутствует либо представлена слабо. Это затрудняет оценку целесообразности практического применения клатратных гидратов, не говоря уже об общенаучном значении информации по условиям гидратообразования, составам и структурам соединений, образующихся в соответствующих системах. Диссертационная работа Сизикова А.А. посвящена исследованию двойных клатратных гидратов метана со вспомогательными веществами – бромидом тетрабутиламмония (ТБАБ), трибутилфосфиноксидом (ТБФО) и изопропанолом, и как раз направлена на преодоление сложившейся ситуации, поэтому актуальность темы настоящей работы сомнений не вызывает. Постановка задачи также не вызывает нареканий, так как для исследований по результатам анализа литературы выбрано три наиболее перспективных системы, в которых, к тому же образуются клатратные гидраты разных классов: ионные, полуклатратные, и истинные клатратные гидраты соответственно.

Степень обоснованности научных положений и выводов, достоверность полученных результатов

Диссертационная работа Сизикова А.А. выполнена на высоком научном уровне с использованием соответствующего инструментария для синтеза клатратных гидратов и их исследования комплексом физико-химических методов. Составы и структуры двойных гидратов надёжно установлены с помощью термоволюмометрии, спектроскопии КР и порошковой рентгеновской дифракции. Физико-химические особенности образования и разложения объектов исследования изучены с помощью порошковой рентгеновской дифракции при варьировании температуры, дифференциального термического анализа в условиях высоких давлений, термоволюмометрии, спектроскопии КР и метода скачка давления. Адекватность используемых методик проверена на ранее изученных системах, принятых в качестве стандартных, и не вызывает сомнений. Выносимые на защиту положения и выводы обоснованы и базируются на полученных в работе экспериментальных данных, о достоверности которых говорит их согласованность для использованных независимых физико-химических методов исследования. Полученные результаты и выводы не противоречат общехимическим представлениям. Достоверность полученных результатов подтверждается и хорошей апробацией данной диссертационной работы, результаты которой опубликованы в 5 ведущих международных рецензируемых научных журналах, индексируемых в системе Web of Science, а также представлены на ряде международных и российских научных конференций, по материалам которых опубликованы тезисы 15 докладов. Тот факт, что результаты данной диссертационной работы полностью отражены в принятых и опубликованных статьях, на которые уже имеются ссылки в международной научной литературе, дополнительно подтверждает их достоверность и соответствие мировому уровню.

Научная новизна исследований и полученных результатов

Сизиковым А.А. выполнено комплексное исследование, посвященное изучению двойных гидратов метана и изучению возможности повышения газосодержания таких двойных гидратов. В результате выполнения исследования получено большое количество новых научных результатов, которые хорошо и подробно описаны в диссертационной работе:

- определены составы и структуры двойных гидратов метана с ТБАБ, ТБФО и изопропанолом с учетом распределения гостевых молекул по разным типам полостей гидратного каркаса;

- исследованы Р-Т-области стабильности двойных гидратов метана с ТБАБ и изопропанолом;
- обнаружен эффект самоконсервации двойного гидрата метана с изопропанолом.

Помимо полученных новых результатов необходимо отметить, что соискателем разработаны:

- метод определения составов двойных гидратов (на примере метана в качестве газа-гидратообразователя);
- методика холодного прессования двойных гидратов.

Учитывая актуальность работы и перечисленные выше результаты, можно заключить, что научная новизна и оригинальность присутствуют и в постановке задачи, и в используемых методиках, и, как следствие, в полученных результатах. Насколько мне известно, аналогов представленного соискателем подробного исследования двойных газовых гидратов в научной литературе не имеется.

Значимость результатов диссертации для науки и практического применения

Одним из наиболее значимых результатов, полученных Сизиковым А.А. в рамках данной диссертационной работы, является обнаруженная возможность варьирования степени заполнения полостей в гидрате метана с изопропанолом в зависимости от условий синтеза и состава исходных растворов. Показано, что этот двойной гидрат не только стабилен при более высоких температурах, чем индивидуальный гидрат метана, но и при определенных условиях может содержать до 10.3 мас. % метана, что сравнимо с индивидуальным гидратом метана (12.9 мас. %). Вместе с обнаруженным эффектом самоконсервации это делает гидрат метана с изопропанолом перспективным с точки зрения практического использования в газогидратных технологиях. В работе показано, что в отличие от двойного гидрата метана с изопропанолом, являющимся истинным клатратом, газосодержание двойных гидратов метана с ТБАБ и ТБФО меньше за счет того, что метан заполняет только малые полости гидрата, но не замещает вспомогательный компонент в больших полостях. ТБАБ и ТБФО участвуют в построении клатратного каркаса, поэтому и удалить их из соответствующих полостей сложнее. Это делает их менее привлекательными с точки зрения практического применения, но в то же время в диссертационной работе определены структуры и составы двойных гидратов метана с ТБАБ и ТБФО, что представляет интерес с точки зрения фундаментальной науки. ТБАБ, ТБФО и изопропанол принадлежат к разным классам соединений, образующих ионные, полуклатратные и истинные клатратные гидраты соответственно, поэтому информация об их составе,

структуре и свойствах, полученная в представленной диссертационной работе, позволит в будущем выбирать наиболее подходящий вспомогательный компонент для получения двойного клатратного гидрата с необходимыми свойствами. Метод определения составов двойных гидратов и методика холодного прессования двойных гидратов представляют интерес и могут быть применены в дальнейшем как в научных исследованиях, так и при практической разработке газогидратных технологий.

Оценка содержания диссертации

Диссертация представляет собой законченное полноценное научное исследование и содержит значительный объем новых научных данных о составах, структурах, областях устойчивости и газосодержании двойных клатратных гидратов, образующихся в системах газ – вспомогательное вещество – вода, где вспомогательное вещество – ТБАБ, ТБФО или изопропанол. Материал диссертации изложен на 126 страницах и включает в себя 33 иллюстрации, 9 таблиц и приложение. Диссертация содержит все необходимые разделы, включая оглавление, три главы (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и обсуждение), заключение, основные результаты и выводы, список литературы из 230 наименований, благодарности. Работа написана хорошим русским языком, хорошо читается и воспринимается, все разделы включают необходимую информацию в достаточном объеме. Опубликованные статьи и автореферат диссертации полностью отражают её основное содержание.

Замечания

При изучении диссертационной работы обнаружены следующие недочёты, перечисленные ниже.

- 1) В оглавлении диссертационной работы отсутствуют ссылки на пп. 2.1, 2.3, 2.5, 2.6.
- 2) В таблице 2 не хватает расшифровки, что означают символы «формулы элементарной ячейки». Хотя это и становится очевидным исходя из дальнейшего текста работы, соответствующее пояснение в сноске к таблице существенно бы облегчило её восприятие читателем.
- 3) На страницах 58-59 диссертант отмечает, что при разложении некоторых фаз, образующихся в системе метан – ТБАБ – вода, вторая ступень газовыделения имеет сложную структуру, что связывается, в том числе, с выбросом избыточного метана из закалённого образца. Из текста диссертации непонятно, из каких конкретно полостей происходит удаление избыточного метана. К сожалению, на том месте, где должна быть

ссылка на соответствующую работу, присутствует только текст «[1Ошибка! Закладка не определена.]», что, по-видимому, связано со сбоем программного обеспечения для расстановки ссылок.

4) Для образцов гидрата метана с составом ТБАБ·38Н₂О, синтезированных в условиях стабильности гидрата метана КС-1, в интервале температур -15 – 0 °С на порошковых дифрактограммах появляются «слабые рефлексы», которые диссертанту не удалось однозначно интерпретировать, исходя из дифракционного эксперимента, и было сделано предположение, что они соответствуют маловодному гидрату ТБАБ. Эти рефлексы с трудом можно назвать слабыми, особенно для дифрактограммы, записанной при 0 °С – исходя из рисунка 17 можно заключить, что их интенсивность вполне соизмерима с интенсивностью рефлексов исходной фазы, полученной в системе метан – ТБАБ – вода.

5) Для проверки предположения об образовании маловодного гидрата ТБАБ диссертантом был проведён дополнительный эксперимент, в котором замороженный раствор состава ТБАБ·30Н₂О выдерживался в условиях, позволяющих испарение воды. Полученная в этом эксперименте порошковая дифрактограмма соответствовала ранее описанной для трёхводного гидрата ТБАБ, однако определить пространственную группу симметрии для данного гидрата не удалось. Это вполне может свидетельствовать о том, что в образце присутствует несколько фаз, возможно даже с брутто-стехиометрией ТБАБ·3Н₂О. Хотя дальнейшее изучение фазового состава именно этого образца лежит за рамками данной диссертационной работы, для лучшего понимания происходящих в системе процессов в тексте диссертации необходимо было привести дополнительную информацию, подтверждающую монофазность образца.

6) Из текста диссертации не ясно, почему при совсем небольшой разнице концентраций ТБФО, составляющих 26.0 и 26.1 %, на кривой газовыделения гидрата метана, полученного из раствора с большей концентрацией ТБФО, присутствует ступень, соответствующая разложению индивидуального гидрата метана. Причём газовыделение на этой ступени весьма значительно и всего в ~2 раза меньше, чем последующее газовыделение при разложении двойного гидрата метана с ТБФО. К сожалению, данный интересный факт в диссертационной работе остался без комментариев.

7) В тексте диссертации приводится весьма интересная информация о гидратообразовании в системе изопропанол – водород – вода, в том числе диссертантом установлено, что соответствующий двойной гидрат может существовать только при давлениях свыше 50 МПа. В связи с тем, что в постановке задачи изучение вышеуказанной системы не

планировалось, а в выводы по соответствующим экспериментам в диссертации отсутствуют, наличие этой информации в тексте диссертационной работы не оправдано.

Вышеуказанные замечания не влияют на суть диссертационного исследования, а также сделанные выводы. Они являются, скорее, пожеланиями на будущее и не снижают общую высокую оценку работы, а также не подвергают сомнениям сделанные выводы.

Заключение

Учитывая вышеизложенное, необходимо заключить, что диссертация Сизикова А.А. «Двойные клатратные гидраты метана с бромидом тетрабутиламмония, трибутилфосфиноксидом и изопропанолом» является законченной научно-квалификационной работой и полностью соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия. По актуальности задач исследования, объёму, научному уровню, достоверности и значимости полученных результатов, обоснованности выводов, диссертационная работа Сизикова А.А. на соискание учёной степени кандидата химических наук полностью соответствует критериям, установленным п.9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённом постановлением Правительства РФ N 842 от 24.09.2013 с изменениями от 21.04.2016, утверждёнными постановлением Правительства РФ N 335. Автор диссертационной работы, показавший высокую квалификацию, без сомнений, заслуживает присвоения искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Группы реакционной способности твердых веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН)

Захаров

канд. хим. наук Захаров Борис Александрович
06.03.2018

630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18

Телефон: (383) 363-42-06

Электронная почта: b.zakharov@yahoo.com

Подпись Захарова Б.А. заверяю.

Учёный секретарь

ИХТТМ СО РАН



Шахтшнейдер

д-р. хим. наук Шахтшнейдер Т.П.