



УТВЕРЖДАЮ  
Директора ФТИ им. А.Ф. Иоффе

С.В. Лебедев

«10» сентября 2018

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Гренева Ивана Васильевича «Адсорбция молекулярного водорода на алюмофосфатных и алюмосиликатных цеолитах: определение потенциала межмолекулярного взаимодействия для расчета структурных параметров и адсорбционных свойств», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Адсорбция газов широко используются в различных отраслях промышленности, медицине, фармацевтике, защите окружающей среды и системах жизнеобеспечения. Адсорбцию газов, особенно при криогенных температурах, также используют для характеристики различных материалов. При этом адсорбция водорода микропористыми материалами представляет особый интерес, поскольку имеет долгую предысторию поиска способов хранения водорода как топлива в адсорбированном состоянии. В последнее время начали появляться работы, показывающие преимущества использования низкотемпературной адсорбции водорода для определения структуры микропористых тел. Детальное изучение этого явления также имеет и теоретическое значение, поскольку позволяет выявить фундаментальные особенности поведения легких газов в условиях сильного сжатия в ограниченном пространстве наноразмерных полостей цеолитов, металлоорганических каркасов и микропор углеродных материалов. Исходным пунктом при анализе этих систем является информация о потенциале взаимодействия атомов твердого тела с атомами исследуемого газа, чему и посвящена рецензируемая работа. При этом в качестве метода исследования автором используется современная техника молекулярного моделирования. Это определяет **актуальность** проведенной работы, сочетающей элементы фундаментального исследования и возможность его практического приложения.

Работу предваряет добротный и, насколько это возможно в рамках ограниченного объема диссертации, достаточно полный литературный обзор. В нем автор последовательно отразил основные теории адсорбции и методы ее описания, включая теорию функционала плотности и метод Монте-Карло, виды межмолекулярных взаимодействий и современные представления о строении цеолитов.

Отвлекаясь от избыточной детализации, в качестве основной задачи в работе выделено определение параметров потенциала взаимодействия водорода с атомами каркаса цеолитов и нахождение эквипотенциальной поверхности, форма которой описывает форму их микроканалов. Кроме того, исследование ориентировано на воспроизведение экспериментальных значений коэффициентов Генри и выявление мест локализации молекул адсорбированного водорода.

Для экспериментальных исследований были синтезированы микро- и мезопористые образцы алюмофосфатов, а также выбраны промышленные образцы алюмосиликатов. Для всех образцов проведен рентгенофазный анализ. Экспериментальные изотермы азота и водорода при 77К (температура кипения азота) осуществлены на серийной установке DigiSorb-2600 Micromeritics. По стандартным методикам были определены структурные характеристики образцов, включая удельную поверхность и объем микропор.

**Научная новизна** работы заключается в создании двух подходов – интегрального и дискретного, на основе которых осуществлен теоретический анализ экспериментальных данных по адсорбции водорода в области Генри (начальный линейный участок). В первом случае цилиндрические каналы алюмофосфатов были представлены гладкой поверхностью с равномерно распределенными атомами кислорода. Во втором случае использовалась детальная информация о расположении атомов кислорода, фосфора и алюминия. Для интегрального метода подобраны константы потенциала Леннард-Джонса. В соответствии со второй моделью, также получены коэффициенты Генри и определена конфигурация цилиндрических каналов, отображаемая эквипотенциальной поверхностью. При этом было показано, что без учета квантовой поправки на величину потенциала величина коэффициентов Генри оказывается завышенной на 20%.

Аналогичные, довольно тонкие расчеты были проделаны автором и для случая адсорбции водорода на алюмосиликатных цеолитах, которые отличаются значительно



более сложной структурой. При этом вклад квантовой поправки в уменьшение коэффициента Генри достигает 35%. Важным теоретическим результатом можно считать определение центров локализации молекул водорода в каналах цеолита. Еще одним результатом проведенного анализа можно считать выявление влияния расположения атома алюминия в структуре цеолита на изотермы адсорбции водорода с учетом избыточного заряда атома алюминия и необходимости включения в потенциал вклада индукционного взаимодействия.

Основной результат проделанной И.В. Грневым работы состоит в том, что он предложил две версии нового подхода для анализа низкотемпературной адсорбции водорода на алюмофосфатных и алюмосиликатных цеолитах, что позволило визуализировать их структуру и воспроизвести экспериментальные данные по изотермам Генри. Надо отметить, что предложенные модели математически довольно сложны, и они подтверждают высокий уровень автора, а сам подход имеет очень хорошую перспективу применения для многообразных иных структур, например, очень востребованных в теории и практических приложениях металлоорганических каркасов, **что определяет практическую ценность работы.**

**Достоверность полученных результатов** подтверждается их согласованностью с литературными данными по структуре цеолитов, размеру, форме и объему полостей. Кроме того, экспериментальные значения коэффициента Генри воспроизведены теоретическими расчетами, а его зависимость от диаметра канала цеолита, полученная экспериментально совпадает с теоретическим предсказанием.

Некоторые недостатки и вопросы приведены ниже.

1. Есть заметная несогласованность двух подходов, предложенных автором. В интегральном подходе не учитывается квантовая поправка к потенциалу Леннарда-Джонса 12-6, но используется двуцентровая модель молекулы водорода. Во второй, дискретной модели, квантовая поправка учитывается, но при этом модель молекулы водорода упрощается до одноцентровой. Это осложняет сопоставление моделей.
2. Комбинирование строгих математических моделей с крайне упрощенными полуэмпирическими подходами всегда сопряжено с риском потери информации о системе и загробления получаемых результатов. Можно ли оценить погрешность определения поверхности непористого образца сравнения, объема микропор и их

преобладающего размера с использованием уравнения Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) в комбинации с методом сравнения и метода Барретта-Джойнера-Халенды? Почему не использовался более точный метод Брукхоффа и де Бура?

3. Нужно ли все время использовать сочетание «молекулярный водород»? Мы же не подчеркиваем, что азот молекулярный.

Общее впечатление от диссертации остается определенно положительным, несмотря на отмеченные недостатки. У автора работы есть серьезный научный потенциал, и его нужно использовать в дальнейшей деятельности.

Все сформулированные автором диссертации задачи выполнены, получены новые оригинальные и математически обоснованные результаты по адсорбции водорода цеолитами. Работа в целом является законченным и востребованным этапом в развитии подходов к анализу структуры цеолитов и других нанопористых материалов. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации, которое в полной мере представлено в 6 публикациях и 6 выступлениях на конференциях, в том числе, международных.

Считаю полезным использовать полученные в диссертации результаты в курсах лекций для студентов университетов и учебных пособиях, а также для создания программного обеспечения применительно к определению коэффициентов Генри и визуализации структуры микропористых тел.

Диссертационная работа И.В. Гренева «Адсорбция молекулярного водорода на алюмофосфатных и алюмосиликатных цеолитах: определение потенциала межмолекулярного взаимодействия для расчета структурных параметров и адсорбционных свойств» по уровню владения математическими методами, оригинальности полученных результатов и их научной значимости соответствует требованиям п.9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (С изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертации Гренев Иван Васильевич заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв на диссертацию заслушан и обсужден на семинаре лаборатории Новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе 7 июня 2018 г., протокол № 5.

Ведущий научный сотрудник Лаборатории  
Новых неорганических материалов  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе  
Российской академии наук  
Доктор химических наук, профессор



Устинов  
Евгений Александрович

Почтовый адрес: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
04.12.2014 Телефон: +7 950 014 0683, E-mail: eustinov@mail.ioffe.ru