

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Захарова Дмитрия Михайловича

### «ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА МЕЖДУ МЕТАНОМ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И ОКСИДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ СКАНДАТА ЛАНТАНА»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Д.М. Захарова посвящена изучению механизмов массопереноса между метаном и материалами на основе скандата лантана, обладающими протонной проводимостью. Протонпроводящие материалы являются ключевым компонентом электрохимических устройств, таких как топливные элементы, электролизеры и мембранные реакторы, что делает задачу по выявлению механизма взаимодействия углеводородов с протонпроводящими материалами **актуальной и практически значимой**. К настоящему моменту в литературе описаны разнообразные классы протонпроводящих материалов. Среди них наибольший интерес представляют  $A^{3+}B^{3+}O_3$  перовскиты и твердые растворы на их основе, к которым относятся стронцийзамещенные скандаты лантана. Эти материалы обладают высокой устойчивостью в восстановительных средах и способностью встраивать в свою структуру водород из водородсодержащих молекул газовой фазы, таких как  $H_2O$  и  $H_2$ . До настоящего времени механизм взаимодействия метана с данными материалами был малоизучен, что также делает диссертационное исследование Захарова Д.М. **актуальным и значимым**.

Представленные в диссертационной работе Захарова Д.М. результаты обладают **научной новизной**. В работе предлагается новый теоретический подход к описанию изотопного обмена водорода между метаном и материалами, обладающими протонной проводимостью. Показана применимость разработанного подхода к описанию механизма взаимодействия в гетерогенных системах с использованием как полученного в работе массива экспериментальных данных, так и для описания взятых из литературных источников данных в системах «метан– $\gamma-Al_2O_3$ », «метан– $Al_2SiO_5$ », «метан–водород–Ni», «метан– $HSO_3F:SbF_5$ », «этилен–Ni» и «метанол–водород–Pd». На основе анализа различных механизмов диссоциативной адсорбции метана, Захаров Д.М. предлагает критерии и алгоритм, в соответствии с которыми можно определить механизм взаимодействия метана с материалами, обладающими протонной проводимостью. В работе подробно описываются этапы разработки методики по изотопному обмену водорода между метаном и протонпроводящими материалами. Приводится обоснование необходимости использования данного алгоритма, описываются этапы его апробации с использованием калибровочных смесей заданного состава.

Исследование механизма взаимодействия метана с протонпроводящими оксидами выполнялось на порошкообразных образцах  $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ . Была впервые показана возможность присутствия водородсодержащих форм метана различного состава на

поверхности оксидов, а также возможность встраивания водорода из метана газовой фазы в кристаллическую решетку исследованных объектов. Показана устойчивость скандатов лантана, допированных стронцием, в контакте с метаном газовой фазы в интервале температуре 400–700 °C. Обнаружено положительное влияние стронция на величину как скоростей диссоциативной адсорбции метана на поверхности  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ , так и на величину скорости встраивания водорода в кристаллическую решетку оксидов.

С использованием метода изотопного обмена водорода в работе был впервые изучен механизм взаимодействия молекул водорода с пористыми композитными материалами  $\text{Ni-La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{2.95}$  и  $\text{Ni-Y}_{0.18}\text{Zr}_{0.82}\text{O}_{1.92}$ . Предложена общая физико-химическая модель обмена водорода между молекулярным водородом и композитами, а также обсуждается механизм вышеуказанного процесса.

В работе впервые исследован механизм взаимодействия метана с композитом  $\text{Ni-La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{2.95}$  в смеси метана и водорода. Показано наличие двух параллельных процессов межфазного обмена водорода. Предложен многостадийный механизм для описания кинетики взаимодействия метана с композитом  $\text{Ni-La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{2.95}$ . Впервые показана возможность димеризации адсорбционных форм метана на поверхности данного композита в интервале температур 100–450 °C.

В диссертационной работе были использованы разнообразные современные методы исследования, такие как изотопный обмен водорода, метод ядерного магнитного резонанса, спектроскопия комбинационного рассеяния света, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, компьютерное моделирование в рамках теории функционала плотности, растровая электронная микроскопия, методы рентгенофазового анализа и определения удельной поверхности по теории БЭТ. Применение указанных современных методов исследования обосновывается поставленными в работе задачами, а достоверность полученных в работе экспериментальных результатов вытекает из внутренней непротиворечивости данных, полученных с использованием различных методов, а также их корреляции с имеющимися в литературе данными по теме диссертационного исследования.

**Апробация работы.** На момент написания отзыва основные положения работы были опубликованы в соавторстве в четырех статьях в международных рецензируемых журналах, соответствующих специальности 1.4.4 Физическая химия, индексируемых в Scopus и WoS, а также достаточно полно докладывались и обсуждались в форме устных и стендовых докладов на всероссийских и международных конференциях.

**Структура и основное содержание работы.** Диссертация Захарова Д.М. стоит из введения, трёх глав, заключения и списка использованных источников. Работа изложена на 200 страницах, включает 42 рисунка и 19 таблиц. Список литературы содержит 246 источников.

**Во введении** обосновывается актуальность работы, формулируются цель и задачи диссертационного исследования, приводятся положения, выносимые на защиту, описываются научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования. Приведены сведения о личном вкладе автора и аprobации работы.

**В первой главе** представлен литературный обзор существующих научных работ по теме диссертационного исследования: приведены общие сведения о существующих в литературе подходах к описанию кинетики перераспределения изотопов между газовой и конденсированной фазами; проводится обобщение имеющейся в литературе информации, касающейся изучения кинетики изотопного обмена водорода между метаном и такими катализаторами как металлы, оксиды и нанесенные катализаторы металл/оксид; приводится обзор существующей в литературе информации о механизме взаимодействия различных компонентов газовой фазы с объектами диссертационного исследования.

**Во второй главе** описаны способы изготовления образцов, методы исследования их фазового состава, удельной поверхности, микроструктуры; представлена методика получения  $^1\text{H}$  ЯМР спектров, спектров комбинационного рассеяния и РФЭС; описываются особенности компьютерного моделирования с использованием теории функционала плотности. Приводится детальное описание методики эксперимента по изотопному обмену водорода. Особое внимание уделено описанию алгоритма определения концентрации компонентов газовой фазы методом масс-спектрометрии на основе нейронной сети.

**В третьей главе** приводятся основные результаты диссертационного исследования. В разделе 3.1 представлены основные положения разработанной теории пяти типов обмена; выводятся основные уравнения теории; приводятся обоснования кинетической различимости вводимых автором пяти типов обмена; показана аprobация работы на литературных данных; анализируются механизмы диссоциативной адсорбции метана, выводятся уравнения связи между скоростями элементарных стадий механизмов диссоциативной адсорбции и скоростями пяти типов обмена; представлены критерии и алгоритм выбора механизма взаимодействия метана с протонпроводящим материалом на основе обработки экспериментальных данных по изотопному обмену водорода.

В разделе 3.2 описываются результаты экспериментов по изотопному обмену водорода между метаном и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x = 2,5,10$ ), проводится сравнительный анализ результатов обработки экспериментальных данных в рамках теории пяти типов обмена и двух механизмов диссоциативной адсорбции метана; приводится обоснование существования адсорбционных форм метана различного состава с использованием методов изотопного обмена водорода, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и  $^1\text{H}$  ЯМР; анализируется возможность встраивания водорода из метана газовой фазы в структуру оксидов.

В разделе 3.3 обсуждаются результаты изучения кинетики взаимодействия  $\text{H}_2$  с  $\text{Ni-La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{2.95}$  в сравнении с  $\text{Ni-Y}_{0.18}\text{Zr}_{0.82}\text{O}_{1.92}$ : приводятся результаты

экспериментов по изотопному обмену и их анализ в рамках теории трех типов обмена; учитывая литературные данные проводится интерпретация полученной кинетической информации и обсуждается механизм взаимодействия водорода с композитами.

В разделе 3.4 рассматриваются результаты исследования механизма взаимодействия метана с композитом  $\text{Ni-La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{2.95}$  в смеси метана и водорода: представлены экспериментальные данные по изотопному обмену водорода между смесью метан-водород и композитом и результаты обработки полученных экспериментальных данных в рамках теорий трёх и пяти типов обмена; проводится интерпретация полученных данных с опорой на результаты, описанные в предыдущих разделах, а также существующую в литературе информацию; описываются результаты исследования взаимодействия метана с композитом в неравновесных условиях.

В **заключении** описываются основные выводы по проделанной работе и перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

Диссертация Захарова Д.М. представляет собой завершенное научное исследование. Полученные автором основные результаты и выводы соответствуют поставленной цели. Качество и востребованность работы подтверждается наличием публикаций в высокорейтинговых международных научных изданиях. Разнообразие приведенных в работе методов свидетельствует о высокой квалификации соискателя. Автореферат содержит все ключевые результаты, представленные в диссертационной работе, и позволяет составить целостное впечатление о диссертации.

По результатам прочтения работы возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Алгоритм выбора физико-химической модели обмена водорода между метаном и конденсированной фазой основывается на предложенных  $c_1$ - $c_4$ -параметрах, но в тексте диссертации приведены только формулы на стр. 117 и не обсуждаются принципы их выбора и как выводились приведенные формулы.
2. Возникает вопрос о целесообразности представления расчетных данных для предложенной модели для столь широкого диапазона соотношения скоростей (рис. 4 автореферат и 3.16 диссертация), поскольку эксперимент был проведен только для 1/6 рассматриваемого интервала?
3. Образцы  $\text{Ni-La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{2.95}$  и  $\text{Ni-Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$  цилиндрической формы отжигали в засыпке оксида алюминия для удаления органических остатков, но при этом могло быть взаимодействие между образцами и засыпкой, что могло привести к изменениям поверхностного состава образцов. Контролировали ли поверхностный состав Ni-содержащих образцов после отжига?
4. Раздел 1.5 содержит постановку цели и задачи исследования, но задачи исследования сформулированы как выводы, а не как задачи, которые требуется решить.

5. Рис. 5А в автореферате и 3.13 в диссертации: не указано, какие данные относятся к LSS5, а какие к LSS4?
  6. Подписи для оси ординат не представлены на рис. 2.6, 3.2(Б,Г,Е), 3.3(Б,Г,Е), 3.18, 3.25(Г,Д,Е) и 3.26(Д,Е,Ж,З).
  7. Численные результаты, погрешности и коэффициенты детерминации ( $R^2$ ) следовало бы приводить с одинаковым количеством значащих цифр для соответствующей величины (таблицы 2.6, 3.5, 3.7 и рис. 3.2, 3.18).
  8. В работе встречаются неудачно сформулированные выражения и опечатки:
    - стр. 137: «В ряду рассмотренных водородсодержащих форм метана наиболее устойчивой формой является  $C_a$ .»
    - стр. 138: «На рисунке 3.10 (А) видно снижение средней доли углерода в газовой фазе при температуре. 800 °С, что указывает на снижение доли углеродсодержащих компонентов газовой фазы рисунок 3.10 (Б) показывает»
- опечатки на стр. 31, 36, 44, 59, 117, 141, 163, 167, 174.

Указанные замечания и возникшие вопросы носят преимущественно уточняющий характер и не влияют на общее хорошее впечатление о проделанной диссертационной работе. Считаю, что по совокупности квалификационных критериев: актуальности, научной новизне, достоверности полученных результатов, теоретической и практической значимости, количеству публикаций по теме диссертации, диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор, Захаров Дмитрий Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

  
Коньшева Елена Юрьевна  
12 сентября 2022 г.

Доктор химических наук (1.4.15. Химия твердого тела), старший научный сотрудник.  
 Ведущий научный сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов  
 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии  
 Уральского отделения Российской академии наук  
 620016 г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101  
 Тел. (343) 232-91-19  
 e-konysheva@rambler.ru

Подпись Коньшевой Елены Юрьевны заверяю:

Ученый секретарь ФГБУН Института металлургии УрО РАН,  
 канд. хим. наук

