

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Захарова Дмитрия Михайловича "**ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА МЕЖДУ МЕТАНОМ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И ОКСИДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ СКАНДАТА ЛАНТАНА**", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы

Ускоренное развитие в мире и в России водородной энергетики и разработка новых устройств предполагает, в том числе, и использование природного газа в качестве источника водорода, как с помощью конверсии, так и непосредственным окислением содержащегося водорода в электрохимических устройствах. Протонно-керамические топливные элементы и электролизеры, соответственно, являются перспективными устройствами для производства выработки электроэнергии и тепла без углеродного следа и для получения водорода напрямую из метана и других лёгких углеводородов. Однако теоретические основы подобных устройств, содержащих протонпроводящие оксидные материалы, разработаны пока очень мало. Поэтому изучение механизмов и кинетики взаимодействия метана с протонпроводящими функциональными материалами протонно-керамических электрохимических устройств является актуальной задачей.

Диссертационная работа Д.М.Захарова посвящена исследованию механизмов взаимодействия метана с оксидными материалами высокотемпературных топливных элементов, электролизеров, аппаратов электролизной конверсии углеводородов. Важность исследований этих механизмов, применимость результатам исследования и для других лёгких углеводородов, и обуславливает актуальность темы диссертационной работы Д.М.Захарова.

Цель работы поставлена четко и заключается в изучении механизма взаимодействия газообразного метана с оксидными электрохимическими материалами на основе замещенного стронцием скандата лантана. Для достижения этой цели потребовалось решить задачи экспериментального исследования изотопного обмена между молекулярным водородом и оксидом и метаном и оксидом, разработки теоретических основ изотопного обмена между метаном и твердым телом и квантовохимического расчета адсорбированных форм метана. Эти задачи и способы их решения достаточно подробно отражены в содержании диссертации. Личный вклад автора в проведенном исследовании заключается в разработке методики, постановке и проведении экспериментов, анализе полученных результатов, разработке кинетической теории пяти типов изотопного обмена, как

расширение модели трех типов обмена для водорода, а также в разработке инновационного способа определения концентрации компонентов газовой фазы на основе показаний датчиков с перекрывающимися диапазонами на основе нейронной сети.

Новизна исследований

Принципиально новыми результатами, полученными Д.М.Захаровым, являются следующие:

- Разработаны теоретические основы описания обмена изотопами водорода между метаном и оксидной поверхностью твердого тела. Создана Теория пяти типов обмена для описания перераспределения изотопов между конденсированной фазой и молекулами газовой фазы, содержащими четыре атома одного сорта.
- Предложены физико-химические модели диссоциативной адсорбции метана и изотопно-кинетические уравнения для описания кинетики изотопного обмена водорода между метаном в газовой фазе и LSS, между молекулярным водородом в газовой фазе и керметами Ni-LSS10, Ni-YSZ, между метаном в газовой фазе и Ni-LSS10.
- Определены зависимости мольных долей изотопологов метана и молекулярного водорода в газовой фазе от времени в системах «метан–оксид»; «молекулярный водород–кермет» и «метан–водород–кермет».
- Определены вклады пяти типов обмена водорода для образцов LSS2, LSS5, LSS10, Ni-LSS10 и вклады трёх типов обмена² для образцов Ni-LSS10 и Ni-YSZ, полученные по результатам обработки временных зависимостей концентраций изотопологов метана и водорода, соответственно, для систем «метан–оксид», «молекулярный водород–кермет» и «метан–водород–кермет» и скорость определяющие стадии обмена водорода в системах «метан–оксид», «молекулярный водород–кермет» и «метан–водород–кермет».

Перечисленное выше является лишь частью пионерских открытий автора. Интересным результатом является разработка способа расчета концентрации компонентов газовой фазы, включая изотопологи метана, из данных масс-спектрометрии на основе нейросетевого алгоритма. Такая разработка может иметь важное значение для технологии применения любых батарей сенсоров с перекрывающимися диапазонами, в частности систем «искусственного носа» для распознавания запахов.

Значимость результатов работы

Разработанная в данной работе теория пяти типов обмена может быть использована для описания кинетики перераспределения изотопов между конденсированной фазой и любыми молекулами газовой фазы, содержащими четыре атома одного сорта (CD4, C2D4,

$C134H10\cdot 8$ CD_3COOD , CD_3OD , $CD_3CD = O$, $13C_4H_8$ и т.п.). Предложенные модели могут быть использованы в гетерогенном катализе для обработки экспериментальных данных по изотопному обмену водорода между метаном и твердым телом в системах «метан–твердое тело» и «метан–водород–твердое тело». Это позволяет исследовать механизм каталитической конверсии метана в пространстве топливного электрода электрохимических устройств (ПКТЭ, ПКЭ). Также разработанный алгоритм выбора физико-химической модели может быть использован для описания кинетики обмена водорода между метаном и конденсированной фазой в рамках теории пяти типов обмена.

Разработанная методика изотопного обмена водорода в метансодержащих атмосферах позволяет исследовать различные электрохимические материалы, содержащие инкорпорированный водород, а также определять элементарные стадии обмена водорода и основные кинетические параметры.

Предложенный способ на основе нейросетевого алгоритма может быть использован для анализа состава газовой фазы в условиях перекрывания масс-спектров индивидуальных компонентов газовой фазы. Также способ может быть применим для любой системы датчиков с перекрывающимися диапазонами.

Результаты исследования кинетики перераспределения изотопов в системе «метан–оксид» показывают, что протонпроводящие оксиды, являются перспективными компонентами электродных материалов топливных элементов и электролизеров для конверсии метана на основе протонпроводящей керамики.

Результаты исследования кинетики изотопного обмена водорода в системах «метан–оксид», «молекулярный водород–кермет» и «метан–водород–кермет» могут служить основой для разработки новых функциональных материалов на основе скандата лантана для использования в протоннокерамических электрохимических устройствах.

Обнаруженные продукты димеризации метана в контакте с Ni-LSS10 при температурах 100–450 °С в атмосфере смеси метан + водород, содержащей 95 мол. % метана, позволяют в перспективе рассматривать данный процесс для получения этилена и ацетилена.

В то же время необходимо отметить следующее.

1. При исследовании кинетики обмена с поверхностью образцов LSS, обладающих очень высокой пористостью, с характерным размером микропор 2 мкм, необходимо принять в внимание замедленную диффузию в таких порах, с обменом на станках пор (см.

рис. 3.6 в тексте диссертации. Этот процесс, в принципе, может приводить к тому, что концентрация различных изотопов в свободном пространстве над образцом и в глубине пор будет различаться. Поэтому для уверенности в точности анализа нужно проверять, можно ли пренебречь этим эффектом.

2. Автор доказал, что анализ состава газовой фазы при обработке с помощью нейросетевого алгоритма даёт меньшую погрешность (по суммарной «сигме» - в 8 раз), чем прямой расчёт по интенсивностям молекулярных ионов даже с учетом фрагментации молекул метана, но не пытается ответить на вопрос – почему. Такой вопрос в явном виде не является целью данной диссертационной работы, но очень важен для теории сенсорных систем, поскольку если описывающие систему уравнения линейны, то есть перекрывание двух масс-спектров не изменяется при наличии в системе многих фрагментов, прямой расчёт должен давать как минимум не худшую точность. Возможно, указанное влияние существует в исследуемой системе?

В целом работа написана очень хорошим и понятным языком, легко читается, хотя изредка возникают нарушения логики изложения, например помещение «метода функционала плотности», т.е. квантовой химии, в экспериментальные исследования, смешивание в одном предложении топливные элементы и технологию электрохимической конверсии метана. Также утверждение автора, что полученные методом ЯМР результаты подтверждают наличие различных водородсодержащих адсорбционных форм метана на поверхности LSS не совсем обосновано, поскольку спектр имеет одну широкую линию, со сдвигом при изменении температуру, и нет доказательств, что это следствие существования нескольких адсорбционных форм метана. Впрочем, это утверждение доказано другими методами, просто не очень понятно, какую реальную информацию можно извлечь из полученных ЯМР-спектров.

Заключение

Однако приведенные выше вопросы не имеют принципиального характера и не снижают высокой оценки представленной к защите работы.

В целом диссертационная работа Дмитрия Михайловича Захарова представляет собой законченное исследование, выполненное на очень высоком научном и экспериментальном уровне. Результаты работы вносят существенный вклад в развитие новых методов и направлений исследования в области кинетики реакций углеводородов с оксидными электродами, а именно, в физическую химию процессов обмена водородом между твердым телом и газовой фазой.

Диссертационная работа Д.М.Захарова содержит 200 страницы текста, состоит из введения, 3-х глав, выводов и списка литературы, состоящего из 246 наименования.

Оформление диссертации качественное. Содержание автореферата и опубликованных автором научных работ (общее число по теме диссертации – 10, из них 4 статьи и 6 тезисов докладов на научных конференциях) соответствует содержанию диссертации.

Работа Д.М.Захарова «Изотопный обмен водорода между метаном газовой фазы и оксидными материалами на основе скандата лантана» удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям и п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ. На основании изложенного считаю, что Дмитрий Михайлович Захаров заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Старший научный сотрудник
Лаборатории твердотельных электрохимических систем
Федерального исследовательского центра проблем химической физики
и медицинской химии РАН. 142432, РФ, г.Черноголовка Московской обл.,
пр-кт Академика Семёнова, 1; тел.+74965221657, ukshe@icp.ac.ru

доктор физико-математических наук

Укше Александр Евгеньевич

13.09.2022

Подпись А.Е.Укше заверяю

Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Д.Х.Н.

Б.Л.Психа

