



## ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертацию Захарова Дмитрия Михайловича  
на тему «Изотопный обмен водорода между метаном газовой фазы и  
оксидными материалами на основе скандата лантана»  
по специальности 1.4.4. Физическая химия на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

### **Актуальность темы диссертации**

Преобразование углеводородных топлив является одним из важнейших направлений современной водородной энергетики. Отдельного внимания удостоен метан как углеводород с наибольшим соотношением содержания водорода и углерода. В настоящее время активно разрабатываются и совершенствуются устройства, применяемые в данной области, включая твердооксидные топливные элементы и электролизеры, кислород- и водородпроводящие мембранны. Необходимыми условиями развития данных направлений являются разработка новых материалов с высокими рабочими характеристиками, исследование свойств таких материалов и изучение процессов преобразования топлив с участием данных материалов. Допированные стронцием скандаты лантана с высокими водородной подвижностью и реакционной способностью и композиты на их основе являются перспективными материалами для выше перечисленных устройств в водородной энергетике. И именно методы изотопного обмена способны дать детальную информацию о механизмах взаимодействия водорода и метана с такими материалами и транспортных свойствах этих материалов.

Диссертационная работа Захарова Дмитрия Михайловича выполнена в актуальном направлении физической химии, связанном с разработкой материалов электродов твердооксидных топливных элементов и



электролизеров на основе допированных стронцием скандатов лантана и изучения их поведения в присутствии водорода и метана за счет собственной водородной подвижности и реакционной способности методами изотопного обмена водорода. Автором обоснованы актуальность и значимость проблемы, на решение которой направлена работа, выбор систем и методов их исследования.

### **Структура и объем диссертационной работы**

Представленная автором диссертация выполнена в соответствии с требованиями ВАК РФ. Структура и объем диссертации соответствуют требованиям, предъявляемым квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук. Диссертация имеет объем 200 страниц машинописного текста, включает 42 рисунка и 19 таблиц. Диссертация включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, заключение, список литературы, охватывающий 246 наименований.

Во **введении** дается общее представление о текущем состоянии исследований в области создания материалов для электрохимических устройств, таких как твердооксидные топливные элементы и электролизеры на основе протонных проводников, использующих углеводородные топлива без предварительного реформинга в области средних температур, показаны преимущества методов изотопного обмена для изучения свойств таких материалов. Подробно и убедительно обоснованы актуальность темы исследования диссертанта, научная новизна и значимость работы, а также достоверность полученных результатов, поставлены цель и задачи работы, сформулированы положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертации представляет собой литературный обзор по методам изотопного обмена в целом и изотопного обмена водорода в



частности. В первом разделе описаны особенности изотопного обмена с участием двухатомных молекул. Во втором разделе приведен обзор подходов к описанию изотопного обмена с участием многоатомных молекул. В третьем разделе подробно рассмотрен изотопный обмен водорода между метаном и протонами, содержащихся в твердых материалах, включая металлы, оксиды, композиты и т.д. Четвертый раздел посвящен материалам на основе дopedированных стронцием скандатов лантана со структурой перовскита, а также другим перовскитоподобным материалам. На основании критического анализа литературных данных дается заключение к главе, в котором делается вывод о необходимости проведения дальнейших исследований, поставлены цель и задачи работы.

Во второй главе описаны методы синтеза и пост-обработки материалов, используемых в работе, методы характеризации полученных материалов (рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, ядерный магнитный резонанс, методы изотопного обмена водорода и т.п.). Особенно подробно рассмотрены методы обработки масс-спектрометрических данных, полученных в ходе экспериментов по изотопному обмену, с использованием нейросети, а также дальнейшего анализа полученных данных.

Третья глава представляет собой описание полученных результатов и их обсуждение. В первом разделе подробно описана *теория пяти типов обмена* для описания изотопного обмена водорода метана с протонами конденсированной фазы. В частности, особое внимание уделено описанию реакций, соответствующих различным типам обмена, соответствующим изотопно-кинетическим уравнениям, а также верификации модели с использованием экспериментальных данных, приведенных в литературе. Второй, третий и четвертый разделы посвящены изучению взаимодействия метана с дopedированными стронцием скандатами лантана, водорода с композитами никель + дopedированные стронцием скандаты лантана/



стабилизированный иттрием диоксид циркония и метана с композитами никель + допированные стронцием скандаты лантана, соответственно. Взаимодействие водорода и метана с материалами описывается в рамках теории *трех и пяти типов обмена*, соответственно. В обсуждении полученных методом изотопного обмена результатов особое внимание также уделено их взаимосвязи с результатами структурных, текстурных и других исследований материалов, проведенных методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, ядерного магнитного резонанса и др.

В **заключении** приведены выводы, сделанные на основании анализа результатов исследований, представленных в диссертационной работе.

### **Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций**

Диссидентом изучены и критически анализируются как теоретические положения, так и практические результаты в дизайне материалов электродов. Выбор объектов исследования сделан на основе имеющихся в литературе данных обоснован в тексте диссертации. Диссидент корректно использует современные и проверенные методы характеризации и изучения функциональных свойств материалов, а также разработанный автором подход к изучению взаимодействия метана с конденсированной фазой, и, исходя из полученных результатов, делает обоснованные выводы и рекомендации, опирающиеся на существующую теоретико-методологическую базу.



## **Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Автором впервые описана теория пяти типов обмена для описания взаимодействия молекул с четырьмя одинаковыми атомами, например, метана, с конденсированной фазой. Разработан способ обработки масс-спектрометрических данных с использованием нейросети. Изучены особенности взаимодействия водорода и метана с оксидными и композитными материалами на основе допированных стронцием скандатов лантана. Использование комплекса современных методов исследования для разностороннего изучения свойств материалов и согласованность полученных данных отражают достоверность результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

### **Значимость для науки и практики полученных автором результатов**

Результаты и их обсуждение, представленные в диссертации, а также сделанные на их основании выводы имеют несомненную значимость с точки зрения фундаментальной и прикладной науки.

По материалам диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и системы цитирования Web of Science и Scopus, что показывает важность проведенного исследования.

### **Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Результаты и выводы, представленные в диссертации, могут быть использованы в областях физической химии, электрохимии, физики и химии твердого тела, гетерогенного катализа и современного материаловедения как справочные данные и методические рекомендации изучению транспортных



свойств материалов методами изотопного обмена. Описанная теория пяти типов обмена применима к любым молекулам, содержащим четыре одинаковых атома, такие как этилен, бутан, метанол, уксусная кислота и многие другие.

### **Содержание диссертации, ее завершенность**

Диссертационная работа Захарова Д.М. представляет собой законченное исследование. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

### **Достоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации**

В качестве достоинств работы особо следует подчеркнуть разработанный подход к анализу данных изотопного обмена с участием молекул с четырьмя одинаковыми атомами, а также подход к обработке масс-спектрометрических данных с использованием нейронной сети. Также достоинствами диссертационной работы являются обзор широкого спектра результатов, полученных разными авторами, в ходе анализа литературы и полнота проведенного исследования, охватывающего ряд материалов твердооксидных топливных элементов/электролизеров на основе перовскитоподобных оксидов. Положения диссертации учитывают мировой опыт. Исследование выполнено на высоком уровне с использованием ряда современных методов.

Оформление диссертации и автореферата соответствует всем требованиям.

Однако есть ряд вопросов и замечаний по тексту диссертации:

1) На стр. 17 текста диссертации говорится, что изучение диффузии в объеме материалов находится за рамками диссертационной работы. Действительно, исследования с использованием изотопного обмена проводились с использованием порошкообразных образцов, что позволяет предположить, что благодаря дисперсности порошка диффузия не будет



лимитирующей стадией. Однако, проверялось ли такое предположение, или, может быть имеются литературные данные в его подтверждение?

2) Как уже неоднократно упоминалось ранее, автором разработана и описана теория пяти типов обмена для молекул, содержащих 4 одинаковых атома. Может ли в будущем данная теория быть развита для описания общего случая описания изотопного обмена с молекулами, содержащими *n* одинаковых атомов?

3) Также в тексте диссертации и автореферата содержится небольшое число опечаток, например,

- стр. 5 диссертации, «Тем не мене»,
- стр. 11 автореферата, «чаши фарадея».

Однако, данные вопросы и замечания не влияют на общую высокую оценку работы, представляющей законченное научное исследование на актуальную тему, и не подвергают сомнению высокое качество полученных Захаровым Д.М. экспериментальных данных, а также выводов работы и не снижают положительного впечатления о диссертации. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения. Полученные оригинальные научные результаты имеют как фундаментальную, так и практическую значимость и представляют большой научный интерес.

## Заключение

Таким образом, диссертация Захарова Д.М. соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия и полностью удовлетворяет требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, то есть является научно-квалификационной работой, в которой решена важная для развития физической химии научная задача: исследование свойств



ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА  
им. Г.К. БОРЕСКОВА

материалов твердооксидных топливных элементов и электролизеров с использованием изотопного обмена водорода.

Считаю, что автор диссертации, Захаров Дмитрий Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Еремеев Никита Федорович;

кандидат химических наук, научный сотрудник  
отдела гетерогенного катализа,

ФГБУН Федеральный исследовательский центр  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН;  
пр. Академика Лаврентьева 5,  
Новосибирск, Россия, 630090

+7 913 708 3922

[yegremeev21@catalysis.ru](mailto:yegremeev21@catalysis.ru)

  
(подпись)

/Еремеев Н.Ф./

(расшифровка подписи)

09.09.2022.

Дата

Гербовая печать

Подпись Еремеева Н.Ф. заверяю  
Ученый секретарь Института катализа  
им Г.К. Борескова СО РАН  
кандидат химических наук



*инж*

Казаков М.О.