

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Дмитрия Михайловича Захарова
«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 Захарова Д.М. посвящена изучению механизма массопереноса в системе «газ–твердое тело» между метаном в газовой фазе и оксидами на основе допированного стронцием скандата лантана, обладающими протонной проводимостью. **Актуальность** работы обусловлена необходимостью выявления механизма взаимодействия метана газовой фазы как возможного компонента топлива для протонно-керамических электрохимических устройств и перспективных протонпроводящих оксидов на основе скандата лантана. Исследования были поддержаны грантом РНФ (№ 16-13-00053) и грантом Президента РФ (№ МД-6758.2018.3) поскольку отвечают Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации.

В настоящей работе использовался комплекс из разнообразных современных, в том числе высокоточных методов исследования, таких как изотопный обмен водорода, спектроскопия комбинационного рассеяния света, протонный магнитный резонанс, *ab initio* компьютерное моделирование с использованием теории функционала плотности, а также такие методы аттестации как рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия и метод БЭТ. Поэтому **достоверность** полученных диссидентом результатов не вызывает сомнений, что также подтверждается согласованностью и непротиворечивостью результатов, полученных перечисленными выше методами. Многообразие использованных методов исследования позволило Захарову Д.М. изучить механизм взаимодействия метана с протонпроводящими оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ и керметом $\text{Ni-La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{ScO}_{2.95}$. Одними из наиболее **практически важных и новых результатов** являются информация о присутствии адсорбционных форм метана на поверхности допированных стронцием скандатов лантана и вытекающая из этого возможность инкорпорирования водорода из метана газовой фазы в структуру оксидов. Другим важным результатом работы является впервые полученная автором информация о скорости определяющих стадиях обмена водорода между метаном и керметом металл-протонпроводящий оксид в условиях присутствия молекулярного водорода газовой фазы. **Научная новизна** проделанной работы подтверждается наличием у автора четырех публикаций в соавторстве в высокорейтинговых международных журналах, индексируемых в РИНЦ, Web of Science и Scopus, в которых были изложены основные результаты диссертационной работы, в том числе разработанная соискателем новая методика изотопного обмена водорода и теоретический подход к описанию кинетики обмена водорода. Работа была **апробирована** на пяти международных и всероссийских конференциях, семинарах и симпозиумах.

После ознакомления с авторефератом на диссертационную работу возникли следующие вопросы и замечания:

1. На стр. 14 первого абзаца автореферата приводятся следующие положения теории пяти типов обмена: «обмен каждого атома водорода молекулы метана протекает независимо от других атомов водорода в молекуле» и «вклад изотопных эффектов в обмене пренебрежимо мал» несмотря на то, что массы протия идейтерия различаются в два раза. Имеются ли какие-то экспериментальные или теоретические обоснования данных положений?
2. Из текста автореферата не ясен смысл и определение *c*-параметров, которые являются математическим критерием выбора физико-химической модели обмена. Поясните, пожалуйста, почему они записываются именно в таком математическом виде?
3. На рис. 2 автореферата не указаны ошибки экспериментальных данных, которые были обработаны в рамках теории пяти типов обмена.
4. На всех трех графиках рис. 4 некоторые теоретические линии проходят мимо экспериментальных точек даже с учетом ошибок определения вкладов, а значения факторов детерминации не приводятся. Прокомментируйте, пожалуйста, эти результаты с точки

- зрении точности (удачности) описания эксперимента по предложенной теории пяти типов обмена и физико-химическим моделям.
5. На стр. 20 в предпоследнем абзаце пропущен коэффициент 2 у молекулы водорода в уравнении диссоциации метана.
 6. Вывод по анализу кинетики перераспределения изотопов водорода в системе «метан-водород-кермет», приведенный на стр. 20-21, кажется очевидным, а именно о существовании «двух параллельных процессов обмена водорода с керметом Ni-LSS10: первый процесс связан с обменом между водородом в газовой фазе и керметом, второй – с обменом водорода между метаном в газовой фазе и керметом».
 7. Далее, на стр. 21 приводятся водородсодержащие адсорбционные формы с различными энергиями адсорбции. Из приведенного ряда адсорбционных форм не ясно как изменяется значение энергии адсорбции и откуда брали эти значения для сравнения: справочные данные, экспериментальные и/или расчётные данные. Как энергии адсорбции для различных $(CH_x)_a$ - форм, где $x=1-3$, соотносятся с данными по энергиям связей углерод-водород в метане и водород-водород в молекуле водорода с различным изотопным составом по водороду?

Представленные вопросы и замечания носят преимущественно уточняющий характер и не влияют на общее хорошее впечатление о докторской диссертации.

Считаю, что докторская диссертация работы Д. М. Захарова является завершенным научным исследованием с точки зрения выполнения поставленных перед соискателем задач, соответствует требованиям п.9 положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а сам Дмитрий Михайлович Захаров заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

к.х.н., доцент кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики ФГАОУО Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина

620002, Свердловская
г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

e-mail: eugene.kiselev@urfu.ru

телефон: +7(343)251-79-27



Киселев Евгений
Александрович

19.09.2022