

## ОТЗЫВ

**официального оппонента** на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук **Конновой Марии Евгеньевны** на тему: **"Термодинамика полициклических ароматических и азотсодержащих гетероциклических соединений - перспективных носителей водорода"**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - "Физическая химия".

### **Актуальность работы**

Энергетические водородные системы имеют большой потенциал в качестве топлива будущего, так как по сравнению с другими видами топлив водород обладает большой энергией на единицу массы (119 кДж/г) при нормальной температуре и давлении, при этом при его сгорании не образуются вредные «парниковые газы». Главная проблема успешного развития водородной энергетики и рынка водорода связана с созданием эффективных и безопасных технологий его хранения и транспортировки, что является достаточно трудной задачей, поскольку свойства водорода приводят к более высоким логистическим ценам по сравнению с другими носителями энергии. В последние годы возрастает интерес к изучению различных классов органических соединений, которые могут использоваться в качестве жидких носителей водорода. Это циклоалканы, полициклические алканы, углеводороды, содержащие гетероатомы и даже ионные жидкости. Для возможности проведения эффективного и селективного дегидрирования органических носителей водорода изучалось действие различных разработанных для этих целей катализаторов и реакторов определенной конструкции. Проводятся также теоретические исследования с применением современных методов математического моделирования и компьютерного вычисления, без которых практически невозможна оценка применимости того или иного класса соединений в качестве эффективных носителей водорода. В целом хранение водорода в форме химических соединений обеспечивает широкий круг возможностей, однако пока ни один из исследованных материалов хранения не продемонстрировал всех требуемых на практике эксплуатационных качеств. Таким образом, разработка подходов к системной оценке свойств полициклических ароматических и азотсодержащих гетероциклических соединений в качестве перспективных носителей водорода является важной задачей, а работа Конновой М.Е. является актуальной.

## Содержание работы

Диссертационная работа Конновой М.Е. изложена на 180 страницах, машинописного текста, содержит 71 рисунок и 67 таблиц, состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. В первой главе работы проанализировано состояние исследований в рассматриваемой области, описаны органические соединения, используемые в качестве жидких носителей водорода, каталитические системы, применяемые для их гидрирования/дегидрирования и основные методы и подходы изучения указанных систем. Вторая глава представляет собой описание методик проведенных экспериментов и вычислений. В третьей главе представлены результаты исследования реакций гидрирования/дегидрирования полициклических ароматических и гетероциклических соединений (индол, 1-метилиндол, 2-метилхинолин, бифенил, флуорантен) в газовой и жидкой фазе при различных температурах; результаты измерений давлений насыщенного пара и энтальпий сублимации/испарения методом переноса для упомянутых соединений; результаты измерений энтальпий сгорания в конденсированном состоянии и результаты расчета стандартных энтальпий образования рассмотренных соединений методами сбалансированных реакций.

### Научная новизна полученных результатов и выводов

Автором впервые изучено равновесие реакции гидрирования-дегидрирования для ряда полициклических ароматических и гетероциклических соединений, включающего индол, 1-метилиндол, 2-метилхинолин, бифенил, флуорантен. Определены составы равновесных смесей, константы равновесия, энтальпии и энтропии реакции. Показано, что оценка констант равновесия и термодинамических характеристик реакции гидрирования-дегидрирования в газовой фазе может быть выполнена с помощью расчетных значений, полученных методами квантовой химии. Для ряда соединений экспериментально определены давления насыщенных паров методом переноса, рассчитаны их энтальпии испарения или сублимации, определены энтальпии сгорания и плавления, определены структуры и энергии устойчивых конформеров, а также выполнен расчет энтальпии образования с использованием квантово-химических методов.

Научные положения, выводы и рекомендации, приведенные в работе детально обоснованы и соответствуют современным представлениям о термодинамических свойствах органических соединений и процессах их гидрирования и дегидрирования обсуждаются в сравнении с опубликованными в мировой литературе данными.

Новизна результатов подтверждается апробацией на крупных международных конференциях и публикацией в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI). По теме диссертации опубликовано 5 научных статей в высокорейтинговых журналах и 15 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

### **Практическая значимость полученных автором результатов**

Полученные автором результаты могут быть использованы для создания новых систем хранения водорода на основе процессов гидрирования/дегидрирования жидких органических соединений. Результаты работы также являются серьезным вкладом в базу данных по термодинамическим и термохимическим свойствам органических соединений.

### **Замечания по диссертационной работе**

Литературный обзор (глава 1) очень кратко (на 12 страницах) описывает основные направления современных научных работ в области создания эффективных систем хранения водорода. При этом основные методы и подходы к изучению систем на основе жидких органических носителей и результаты исследований термодинамических свойств описанных соединений, выполненных ранее другими исследователями, можно найти далее по тексту работы, в том числе в описании экспериментальной части. Это не всегда удобно с точки зрения читателя, не полностью погруженного в проблематику работы.

На стр. 26 при описании методики эксперимента сказано, что «Время и температура восстановления катализатора определялись природой катализатора.», однако непонятно, каким образом эти параметры устанавливались. То же относится к утверждениям «Стеклянные шарики диаметром 1 мм обеспечивают поверхность, достаточную для достижения фазового равновесия.» (стр. 30) и «Выбор параметра обусловлен тем, что при скорости потока ниже 1 л/ч вещество будет переноситься из ловушки за счет диффузии.» (там же).

Также следовало бы обосновать использование в расчетных формулах высоких порядков реакций (например формула 32 на стр. 43 и утверждение «Для реакций R-II и R-III уравнения для констант равновесия рассчитывается по аналогичному принципу (исключение в случае реакции R-III: количество молей водорода и давление берется в *шестой* степени).» там же).

На стр. 29 указано, что «В случае наличия примесей в исследуемом соединении, его предварительно кондиционировали в сатураторе при расходе азота 1-2 л/ч, температуре 20-60 °С в течение 30-60 мин.». Непонятно, почему не использовали другие методы очистки.

В тексте встречается ряд несоответствий рисунков их описаниям. Например, на стр. 15 рис. 4 имеет подпись «Реакция гидрирования этаноламина и этилендиамина», хотя прямая реакция изображенного равновесия – дегидрирование. Из рис. 8 (стр. 24) и его описания непонятно, что представляют из себя абстрактные путь 1 и путь 2»

Ряд предложений в работе являются неполными, так например, на стр. 23 предложение «Результаты многостадийного ароматического гидрирования, представленные в таблице 2,...» по-видимому, следует читать «Результаты оценки термодинамических параметров реакций многостадийного ароматического гидрирования, представленные в таблице 2, ...».

В работе встречается непонятная размерность энтальпии «кДж·моль<sup>-1</sup>/Н<sub>2</sub>», неудачные выражения, например «Это особенно важно для более термодинамически сложной химии» (стр. 24), «Поскольку после синтеза катализаторов Pd, Pt или Ni находятся на носителе в виде ионов,...» (стр. 26), «молекул среднего размера» (стр. 35).

Приведенные замечания не снижают общую высокую оценку диссертационной работы. Диссертация Конновой М.Е. является законченной научно-квалификационной работой, а задачи, связанные с проблемой изучения термодинамических и термохимических свойств соединений, являющихся потенциальными компонентами систем хранения водорода были решены в ходе проводимого исследования и несомненно, имеют важное значение для развития систем хранения водорода и водородной энергетики.

### **Общее заключение о представленной диссертации**

Диссертация Конновой Марии Евгеньевны "Термодинамика полициклических ароматических и азотсодержащих гетероциклических соединений - перспективных носителей водорода", отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (в действующей редакции), утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 - "Физическая химия" (по химическим наукам), а именно п. 2 областей исследований: Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической

термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов.

Таким образом, соискатель Коннова Мария Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - "Физическая химия".

Официальный оппонент:

кандидат химических наук (02.00.06 -Высокомолекулярные соединения),  
заведующий Химико-технологическим отделом,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный  
исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
Российской академии наук



Седов Игорь Владимирович

Дата: 26.01.2023

Контактные данные:

тел.: +7(496) 522-10-65, e-mail: isedov@icp.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена  
диссертация: 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»

Адрес места работы: 142432, Московская область, г. Черноголовка,  
проспект академика Семенова, д. 1; ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Химико-  
технологический отдел.

Тел.: +7(496) 522-10-65, e-mail: isedov@icp.ac.ru

Подпись сотрудника ФИЦ ПХФ и МХ РАН Седова И.В. удостоверяю:

Ученый секретарь

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, д.х.н.



Б.Л. Психа