

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего
образования «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»



д.ф.-м.н. доцент Иванченко М.В.

«07» 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу **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 темы диссертационного исследования

Необходимость сокращения выбросов CO₂ приводит к преобразованию
нынешней энергетической системы в более устойчивую и возобновляемую. В
этом процессе водород в качестве источника энергии приобретает все большее
значение. Однако его широкое и повсеместное употребление связано с
проблемами хранения и транспортировки. Важной проблемой водородной
энергетики является выбор способов хранения водорода. В связи с этим
концепция аккумулирования водорода с использованием органических

соединений становится все более актуальной. Особое внимание привлекают жидкие органические носители водорода, аккумулярование водорода в которых реализуется за счет каталитической реакции гидрирования-дегидрирования ароматических и гетероароматических соединений.

Однако внедрение новых технологий трудно представить без надежных термодинамических и термохимических данных. Все вышесказанное обуславливает актуальность тематики диссертационного исследования.

Основное содержание диссертационной работы

Представленная диссертационная работа изложена на 180 страницах машинописного текста, состоит из трех глав, выводов, списка литературы, приложения и включает 67 таблиц и 71 рисунок. Список цитированной литературы содержит 228 наименований. Автореферат диссертации изложен на 24 машинописных страницах, содержит 12 таблиц и 9 рисунков.

Материал диссертационной работы хорошо структурирован. Аргументация принимаемых в каждом случае решений достаточна. Весь обширный и разноаспектный материал вовлекается в структуру диссертации по месту его непосредственного применения. Работа имеет стандартную структуру: литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждения результатов, выводы по работе, список литературы и обширное приложение.

В литературном обзоре собрана и проанализирована информация о современных разработках в области развития технологий хранения водорода. Показано, что технология аккумулярования водорода с использованием жидких органических носителей наиболее перспективна по сравнению с другими методами связывания и хранения водорода. В обзоре рассмотрены литературные данные о соединениях различных классов, используемых в качестве ЛОНС в комбинированных системах, включающих блоки гидрирования/дегидрирования. Рассмотрены особенности проведения процессов преобразования в различных системах.

Во **второй главе** изложена экспериментальная часть диссертационной работы. Следует отметить, что автором диссертации произведен большой объем экспериментальной работы, который включает: изучение равновесия реакций гидрирования-дегидрирования в автоклаве, измерение давлений насыщенных паров методом транспирации, использование таких методов как калориметрия сгорания и дифференциально-сканирующая калориметрия. Автор в своей работе не ограничивается только экспериментальными методами и использует расчетные методы: квантово-химические расчеты, аппроксимация экспериментальных и имеющихся литературных значений свойств веществ.

Конновой М.Е. были получены и обсуждены следующие результаты исследований.

1. Экспериментально определены термодинамические характеристики реакций гидрирования-дегидрирования (константы равновесия, энтальпии и энтропии реакций) для следующих систем: бифенил, индол, 2-метилиндол, 2-метилхинолин, флуорантен.
2. Выполнен анализ имеющейся в литературе информации и сопоставлен с полученными данными по энтальпиям испарения и сублимации исследуемых соединений.
3. Выполнены калориметрические измерения и впервые получены энтальпии сгорания для производных индола и amino-спиртов.
4. Получены результаты измерения давлений насыщенного пара для 23 соединений, рассчитаны энтальпии испарения/сублимации исследуемых соединений.
5. Определение с помощью квантово-химических методов энтальпий образования веществ.

Хочется отметить, что автором получено большое количество экспериментальных термодинамических и термохимических данных и подтвержден ряд литературных значений свойств веществ.

Достоверность результатов и выводов

Достоверность представленных в работе научных результатов подтверждается их непротиворечивостью, согласием между собой взаимодополняющих экспериментальных исследований, использованием адекватных и современных методов. Все исследования были выполнены с использованием сертифицированного и поверенного оборудования для проведения экспериментальных работ с обеспечением воспроизводимости получаемых данных.

Задачи исследования и выводы по работе взаимно согласованы и отражают ее основные результаты.

Труды автора представлены в 5 публикациях, каждая из которых опубликована в журналах из перечня ВАК Минобрнауки РФ. Работа прошла достойную апробацию. Результаты исследований докладывались на международных и всероссийских конференциях.

Содержание автореферата соответствует тексту диссертации, написан хорошим языком, структурирован, легко читается.

По тексту диссертации и автореферата имеется несколько замечаний.

1. В разделе, где представлено описание методики по калориметрии сгорания, не приведён метод пересчета энергии сгорания, полученной при давлении 3.04 МПа к стандартному давлению.

2. Не ясно выполнялся ли анализ продуктов сгорания, так как чистота, указанная при приобретении веществ, может быть другой; кроме того, при сгорании азотсодержащих соединений иногда может содержаться не только азот, но и какое-то количество оксидов. Определялись ли энергии сгорания вспомогательных веществ (хлопчатобумажная нить и полиэтиленовая ампула)?

3. При расчете энергий сгорания, энтальпий испарения и сублимации, энтальпий плавления при $T = 298.15$ К использовались значения теплоёмкостей изученных соединений в различных фазовых состояниях. Как пишет автор, при этом для расчёта теплоёмкостей использовалась методика Chickos и Acree или измерение теплоёмкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Оба метода дают значения теплоёмкости с ошибками 2-5%. Насколько это повлияет на полученные значения термодинамических свойств рассмотренных в диссертации соединений?

4. В диссертации получен огромный массив термодинамических данных по равновесию реакций гидрирования-дегидрирования, давлений и энтальпии испарения, сублимации и плавления, энтальпий образования и т.д., которые, несомненно, необходимы для разработки технологий получения и использования всех рассмотренных объектов и определения выхода продуктов с их участием. Однако в диссертации не обсуждаются вопросы, связанные с практическим реальным проведением дегидрирования водорода из рассмотренных ЛОНС. Исходя из полученных значений энтальпий процессов (для большинства процессов, кроме 1-метилендола и 2-аминоэтанола, это эндотермические реакции, требующие огромных энергетических затрат), получение водорода в необходимых количествах будет непростой задачей, константы равновесия изученных процессов также говорят о небольших выходах водорода.

Несмотря на сделанные замечания, необходимо подчеркнуть, что они не носят принципиального характера и не меняют общего хорошего впечатления от рецензируемой работы.

Практическая и теоретическая значимость

Результаты диссертационной работы могут быть использованы на практике при разработке и внедрении технологий хранения и транспортировки

водорода, новых методов синтеза органических соединений, а также способствовать расширению теоретической базы для разработки новых компонентов топлив; пополняют базу экспериментальных термодинамических и термохимических данных. Полученный массив количественных экспериментальных и расчетных данных может быть использован в практике работы научных лабораторий ИВС РАН, ИСПМ РАН, ИНЭОС РАН, профильных кафедр химического и физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также в качестве иллюстраций в соответствующих разделах курса физической химии.

Представленная на рассмотрение диссертация Конновой М.Е. является законченной квалификационной работой, выполненной с учетом современного уровня развития технических и программных средств. В ней изложены результаты экспериментального определения термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций сложных систем, изучения термодинамики физических и фазовых переходов. Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием основной идейной линии, концептуальности и взаимосвязи выводов.

Диссертация Конновой М.Е. полностью соответствует требованиям п. 9-14 Положения ВАК «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, и приказа Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. № 1093, предъявляемых к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, полностью соответствует паспорту специальности ВАК 1.4.4. – физическая химия, а ее автор, Коннова Мария Евгеньевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

