

## ОТЗЫВ

на диссертационную работу Клямкина Семена Нисоновича «**Неравновесные состояния и гистерезис сорбции-десорбции водорода в водородаккумулирующих материалах**», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела.

Диссертационная работа Клямкина С.Н. посвящена изучению химических аспектов взаимодействия водорода с материалами, представляющими особый интерес в свете разработки новых технологий водородной энергетики. Это направление, предполагающее использование в качестве альтернативного энергоносителя водорода как наиболее привлекательного с экологической точки зрения, активно развивается в ведущих странах мира и внесено в перечень критических технологий Российской Федерации. Среди многочисленных технических и научных проблем, с решением которых связан прогресс в водородной энергетике, одной из наиболее острых является создание эффективных систем хранения и транспортировки водорода. Несмотря на активные исследования, охватывающие широкий круг водородаккумулирующих материалов, оптимального решения проблемы к настоящему времени не найдено, поэтому сравнительный анализ, проведенный Клямкиным С.Н., представляется исключительно полезным, а актуальность работы в целом не вызывает сомнений.

При рассмотрении сорбентов различной природы автором был выбран оригинальный подход, основанный на использовании в качестве критерия величины гистерезиса, степени равновесности и обратимости процесса взаимодействия с водородом. Эти параметры при аттестации материалов для хранения водорода зачастую не учитываются, хотя имеют большое значение при практическом применении с точки зрения энергетической эффективности систем, функционирующих в циклическом режиме. К несомненным достоинствам диссертационной работы следует отнести расширение исследуемого барического диапазона от традиционно ограниченного 100-150 барами до 1000 и даже 2000 бар на основе созданной уникальной экспериментальной установки. Это позволило не только получить большой массив новых экспериментальных данных, выявить необычные эффекты при взаимодействии в системах водород-твёрдое тело, но и оценить потенциальную применимость изученных материалов в устройствах, ориентированных на использование высоких и сверхвысоких давлений.

Диссертация и автореферат написаны хорошим языком, логично выстроены. Во введении аргументирована актуальность темы, сформулирована цель исследования и задачи, решаемые для ее достижения, выделены элементы новизны полученных

результатов и их практической значимости. Литературный обзор, составленный на основе анализа большого массива информационных источников(386!), дает достаточно полное представление о тематике, которой посвящена работа, существующих в этой области знания базовых представлений, основных закономерностях взаимодействия водорода с металлгидридными и материалами с физическим механизмом адсорбции. В экспериментальной части подробно охарактеризованы синтетические и аналитические методики, что подтверждает достоверность выносимых на защиту результатов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа Клямкина С.Н. изложена на 246 страницах печатного текста, содержит 29 таблиц и 91 рисунок. Список цитируемой литературы -386 наименований.

Основная часть диссертации разделена на 4 раздела в соответствии с четырьмя классами материалов, ставших объектами исследования: гидриды интерметаллических соединений, углеродные матрицы, клатратные гидраты и пористые металл-органические координационные полимеры. В каждом разделе представлено собственное исследование автором, предваряемое краткой информацией об особенностях рассматриваемых веществ. Разделы завершаются обобщением результатов с точки зрения сформулированных во введении задач. Общее заключение диссертации и выводы в полной мере отражают соответствие выполненной работы поставленной цели.

К числу результатов диссертационной работы, заслуживающих наибольшего внимания, можно отнести следующие.

В плане научной новизны:

1. Впервые изучено поведение в атмосфере водорода более 60 веществ и материалов, которые признаны пригодными для хранения водорода в связанном виде.
2. Впервые проведен детальный анализ начальной стадии гидрирования металлгидридных систем - процесса активации. Автор убедительно показал, что особенности поведения интерметаллических соединений на этой стадии обусловлены микронапряжениями в кристаллической решетке, возникающими из-за объемного эффекта при внедрении водорода. Интересно, что при этом не только резко возрастает гистерезис (что вполне закономерно, учитывая существующие в литературе представления), но становятся возможными такие необычные в химии твердого тела явления как, например, колебательная динамика достижения равновесного состояния. И хотя прямых экспериментальных данных о механизме колебательного процесса автору получить не удалось, сам факт его фиксации для, казалось бы, хорошо изученного класса объектов, несомненно, важен.

3. В группе углеродных материалов можно выделить соединения внедрения калия в графитовую матрицу, для которых обнаружена аномально высокая водородсорбционная емкость - до 4,5 атомов водорода на атом щелочного металла. Интересно, что взаимодействие в этой системе полностью обратимо при том, что для индивидуальных гидридов щелочных металлов (в частности, калия) характерна исключительно высокая термическая стабильность и в тех условиях, в которых проводились измерения, разложение этих гидридов и соответствующее выделение водорода невозможно.

4. Металл-органические координационные полимеры - это сравнительно новый и активно исследуемый в последнее время класс сорбентов. Работ в этой области опубликовано много, но впервые в диссертации Клямкина С.Н. изучено водородсорбционное поведение этих материалов в области сверхвысоких давлений. Показано, что в таких весьма жестких условиях высокопористые матрицы не разрушаются и полностью сохраняют свою сорбционную способность. При этом, взаимодействие с водородом протекает полностью обратимо без видимого гистерезиса.

5. Принципиальное значение имеет вывод о том, что, при всем различии на атомно-молекулярном уровне в характере взаимодействия водорода с матрицами, возникновение гистерезиса сорбции-десорбции однозначно связано с наличием фазового перехода в твердой фазе, инициированного внедрением водорода. Химическая природа связи водорода с матрицей с этой позиции не является определяющей. Сделанное автором заключение выходит за рамки темы исследования и может рассматриваться как значимое для более широкой области химии, связанной с изучением систем газ-твердое тело.

Эти результаты представляют и практическую значимость работы.

Дополнительно, практическое значение имеют:

6. Разработка (совместно с ОИВТ РАН) комбинированной системы питания водородно-воздушного топливного элемента.

7. Технология механоактивационной обработки (совместно с НИТУ МИСИС) сплавов-накопителей водорода.

8. Использование результатов работы в учебном процессе на химическом факультете МГУ имени М.В.Ломоносова в рамках 3-х спецкурсов.

9. Работы выполнялись по плану НИР химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, в рамках 11 проектов РФФИ, 2-х государственных контрактов и др.

При очевидных достоинствах диссертационная работа Клямкина С.Н. не лишена мелких недочетов:

1. Во введении автор справедливо отмечает, что гистерезис сорбции-десорбции является источником непроизводительных энергетических потерь при циклическом



функционировании водородаккумулирующих материалов. Для целого ряда исследованных объектов, в частности, металлогидридных материалов, в качестве результата экспериментальных измерений приводится величина фактора гистерезиса. Однако стоило указать, в какой мере этот параметр может быть использован для оценки энергетической эффективности в реальных системах.

2. В работе прослеживается явный акцент на применимость материалов в системах хранения водорода высокого давления и особенности их гистерезисного поведения в этих условиях. При том, что круг объектов исследования, очевидно, ограничен, было бы полезным сопоставить их с альтернативными технологиями, перспективными для подобных приложений, например, аккумулятированием в стеклянных или полимерных капиллярах. В какой степени сделанные в диссертации обобщения об обратимости процессов поглощения и выделения водорода могут быть отнесены к таким системам?

Сделанные замечания не снижают положительного впечатления от работы, выполненной С. Н. Клямкиным и представленной им в качестве докторской диссертации. Проведенный автором комплекс исследований является, безусловно, заметным вкладом в химию водородаккумулирующих материалов и систем газ-твердое тело в целом.

Автореферат и публикации соответствует основному содержанию диссертации и отражают все необходимые положения в соответствии с требованиями ВАК РФ.

Заключение. Диссертационная работа Клямкина С.Н. «Неравновесные состояния и гистерезис сорбции-десорбции водорода в водородаккумулирующих материалах» представляет собой законченное научное исследование на актуальную тему. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для науки и практики. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Работа отвечает всем требованиям ВАК, включая п. 7 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (постановление Правительства Российской Федерации от 30.01.2002 года № 74 в редакции постановления от 20.06.2011 года № 475), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, и ее автор заслуживает присуждения ему этой степени по специальности 02.00.21 - химия твердого тела.

Доктор химических наук, профессор

*A. A. Evdokimov*

А.А.Евдокимов

*24.11.2014*

Подпись заведующего кафедрой химии Московского государственного технического университета радиотехники, электроники и автоматики, д.х.н., профессора А.А.Евдокимова заверяю

Ученый секретарь МГТУ МИРЭА



С.В.Булгаков