

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Клямкина Семена Нисоновича "Неравновесные состояния и гистерезис сорбции-десорбции водорода в водородаккумулирующих материалах", представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 - "химия твердого тела".

Диссертация С.Н. Клямкина посвящена изучению поглощения водорода различными по своей природе материалами. Исследования такого рода в настоящее время проводятся очень интенсивно в связи с непрерывно возрастающими потребностями использования водорода в разнообразных технических приложениях и вытекающей отсюда необходимости разработки материалов-накопителей водорода. Развитие этих работ невозможно без глубокого изучения взаимодействия водорода с веществами различной физико-химической природы. В этой связи диссертационная работа С.Н. Клямкина безусловно актуальна.

В диссертации представлены результаты исследования взаимодействия водорода с четырьмя группами объектов: 1) интерметаллиды различных структурных типов и различного химического состава; 2) углеродные материалы – фуллерит и интеркалированные – графит с добавками калия и цезия; 3) клатратные гидраты и 4) пористые металл-органические соединения. Такой широкий выбор объектов исследования, отличающихся как по своей химической природе и структурному состоянию, так и по характеру взаимодействия с водородом – от чисто химического (образование соединений – гидридов металлов) до чисто физического (классическая адсорбция) имеет несомненные достоинства, связанные с возможностью установления общих закономерностей взаимодействия водорода с различного типа материалами, но он, этот выбор, несет в себе и зародыши недостатков работы, обусловленные необходимостью объединения и совмещения порой трудно или даже совсем несовместимого.

Изложению результатов работы предпослан обстоятельный литературный обзор, в почти 70 стр. текста. В обзоре очень подробно рассмотрены все вопросы, затрагиваемые в диссертации, и он дает полное представление о состоянии вопроса. Литературный обзор имеет самостоятельное значение, и мог бы составить предмет отдельной публикации. Однако такая подробность в диссертации придает обзору некоторую тяжеловесность. Вряд ли стоило так подробно останавливаться на понятии "гистерезис", истории возникновения этого термина, детально рассматривать явление капиллярной конденсации, которое в дальнейшем изложении

не используется и т.п. Такая детализация в обзоре приводит к неизбежным и неоправданным повторениям – по мере изложения результатов диссертант часто возвращается к одним и тем же вопросам, например особенности металлгидридных систем описываются и во введении, и в обзоре и при изложении результатов.

В работе использованы различные современные методики исследования. Помимо стандартных: рентгено- и нейтронографических, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, гранулометрического анализа и т.п. следует специально выделить оригинальную экспериментальную установку высокого газового давления и ДСК высокого давления. Подробно описана методика приготовления образцов, детали механохимической обработки, с привлечением представлений о дозе введенной механической энергии, что делают далеко не всегда, даже в узко механохимических исследованиях. Тщательность описания методики всех исследований и обработки результатов убеждают в их достоверности и надежности.

Основное место в диссертации занимает раздел, посвященный исследованию металлгидридных систем – по объему этот раздел почти в два раза превосходит каждый из остальных и на его результатах сформулирована треть выводов диссертации. В этом разделе содержится обширный и новый экспериментальный материал о поглощении и выделении водорода в многокомпонентных интерметаллических соединениях различных структурных типов и химического состава. Особое внимание уделено изучению явлению гистерезиса. Детально изучен гистерезис, его термодинамические и кинетические параметры, в интерметаллидах на основе CeNi_5 с частичной заменой либо никеля, либо Ce на другие элементы. Анализ этих результатов позволил диссертанту установить принципиальную закономерность – существование корреляционной связи между фактором гистерезиса и электронным состоянием металлических фаз, которое количественно выражено через радиус Вигнера-Зейтца.

Важные результаты были получены при изучении гидридов на основе интерметаллида TiFe , с нанесением в процессе механообработки проницаемого для водорода полимерного покрытия. После прессования были изготовлены компактные композиты, не разрушающиеся при многократном циклировании абсорбции и десорбции водорода, не теряющие водородопоглощающей способности, благодаря защищенности материала от окисления, на что были получены свидетельства Ноу-Хау.

В этом разделе диссертации содержится еще целый ряд дополнительных результатов и, в частности, заслуживающий специального выделения установленный факт независимости параметров гистерезиса от предыстории интерметаллида – его дисперсности и термической обработки.

Следует отметить, кроме указанного выше, еще одно существенное практическое значение этой части работы – патент на генератор водорода для автономного источника питания на топливных элементах.

Открытие в последнее время новых модификаций углерода и повышенное внимание к возможностям их практического использования стимулировало интерес к изучению их физико-химических свойств. В этой связи раздел диссертации, посвященный изучению взаимодействия водорода с углеродными материалами, несомненно, актуален. В этой части диссертации выявлено, что гистерезис поглощения водорода обусловлен стадией хемсорбции, обнаруживающей себя при интеркаляции углеродного материала щелочными металлами, в данном случае калием и цезием.

В разделе диссертации, содержащем результаты изучения взаимодействия водорода с металлоорганическим соединением MIL-101 – мезопористым оксотерефталатом хрома – можно выделить особо данные по взаимодействию водорода со смесью МОФ и интерметаллида LaNi_5 . Добавление интерметаллида к МОФ в сочетании с оригинальным методом приготовления такой смеси – механохимической обработки – привели к существенному увеличению сорбционной емкости водорода при комнатной температуре. Этот результат и обнаруженная связь с дозой, введенной механической энергии показывают перспективность развития исследований в намеченном направлении.

Заключительная часть диссертации содержит результаты исследования клатратных гидратов. Интерес к изучению структуры таких фаз и их превращений обусловлен открытием громадных залежей в земной коре гидратов многих газов и, в первую очередь, гидратов метана, что имеет большое значение, как для энергетики, так и для экологии нашей планеты. Значительный интерес представляют свойства системы водород-вода. Высокое содержание молекулярного водорода в клатратных фазах этой системы делает её перспективной для использования в качестве экологически чистого контейнера водорода. Главные результаты этой части диссертации С.Н. Клямкина составляют построение линий равновесия фаз и зависимости от концентрации водорода от давления в клатратной фазе II и в гексагональном льде I_h , положения тройных точек и составы фаз для них,

изменения объемов для фазовых переходов. Исследования фазовых превращений в системе D_2O-D_2 позволили существенно уточнить механизмы фазовых превращений в системе вода-водород. Выявленные механизмы, по-видимому, характерны для фазовых превращений во многих, если не всех, системах вода-газ и в значительной мере определяют условия и кинетику образования и распада газовых гидратов.

Полученные в диссертации обширные экспериментальные результаты имеют несомненное и непреходящее значение, независимое от их трактовки. Они могут быть использованы и как справочные данные, и служить в дальнейшем для развития общих теоретических представлений.

Такая обширная и многосторонняя диссертация не может не вызвать дискуссионных вопросов. Остановлюсь на некоторых из них.

1. В диссертации при обсуждении результатов основное внимание уделено особенностям первого цикла гидрирования, а природа самого явления, устойчивого гистерезиса, воспроизводимого до нескольких тысяч циклов, практически не анализируется. В литературном обзоре изложение различных, предложенных ранее моделей механизма превращения одной гидридной фазы в другую дано только в виде перечисления, без должного анализа. Основываясь на аналогии с явлением магнитного гистерезиса, диссертант рассматривает в качестве главного источника гистерезиса перемещение межфазной границы. Это заключение представляется недостаточно обоснованным и дискуссионным. При магнитном гистерезисе происходит упорядочение и разупорядочение магнитных моментов атомов кристаллической решетки, без ее изменения и существенного изменения положения в пространстве образующих ее атомов. В металлгидридных системах после достижения некоторой концентрации водорода происходит фазовое превращение с образованием новой гидридной фазы, отличающейся от исходной фазы либо симметрией, либо, чаще, при сохранении симметрии, параметрами решетки. Из-за низких температур превращения, его развитие невозможно по механизму зарождения и роста, свойственному высокотемпературным превращениям..

Скорее можно предположить, что при гидрировании металлов имеет место бездиффузионное превращение, аналогичное мартенситному. Бездиффузионные превращения обнаружены во многих материалах: чистых металлах и их сплавах, в неорганических соединениях с различным типом химической связи, в органических материалах. В настоящее время бездиффузионные превращения мартенситного типа рассматриваются, как один из основных видов фазовых превращений в твердых телах. Их общий механизм состоит в закономерной перестройке решетки, при

которой атомы не обмениваются местами, а лишь смещаются друг относительно друга на расстояния, не превышающие межатомные, по сдвиговому кооперативному механизму.

Продуктами мартенситного превращения могут быть как термодинамически стабильные фазы, так и метастабильные. Мартенситные превращения могут быть как необратимыми, так и обратимыми, быть выраженными превращениями первого рода, и сопровождаться большими объемными и тепловыми эффектами, а также значительным гистерезисом между прямым и обратным превращениями. Последнее полностью соответствует явлениям, наблюдаемым в металлогидридных системах. Различие состоит только в том, что здесь параметром, стимулирующим превращение, служит не температура или давление, а концентрация водорода. Рассмотрение с позиции теории бездиффузионных превращений особенностей гистерезиса в металлогидридных системах могло бы быть полезным для понимания его природы.

2. В разделе, посвященном изучению взаимодействию с водородом интерметаллида TiFe, полученного механохимическим методом, добавки различных металлов производили к стехиометрическому составу, не принимая во внимание тот факт, что добавляемый компонент замещает в кристаллической решетке либо Ti либо Fe. Принятый метод введения добавок приводит к уходу фазы от стехиометрии и не позволяет выявить специфическое влияние легирования. Такой выбор объектов тем более непонятен, что при изучении взаимодействия с водородом интерметаллидов CeNi₅ и TiMn₂ использовался именно такой принцип — добавляемые металлы замещали либо Ce или Ni, либо Ti или Mn соответственно.

Диссертация хорошо изложена, отдельные опечатки, неизбежные в такой большой рукописи не портят общего благоприятного впечатления. Иногда встречаются неудачные обороты, как например "кинетические закономерности процесса взаимодействия водорода с твердым телом в значительной степени ответственны за термодинамическое поведение системы" (стр.22), неточности на отдельных рисунках, например в подписи к рис.75 указаны обозначения точек в виде оранжевых ромбов, а на рисунке таковых нет и т.д.

Общая оценка диссертации может быть только положительной. Она содержит обширный и многоплановый экспериментальный материал, пронизанный общей идеей обобщения закономерностей проявления гистерезиса в процессах абсорбции и десорбции водорода различными по своей физической и химической природе веществами. Совокупность представленных в диссертации результатов и

теоретических положений может рассматриваться, согласно требованиям ВАК, как новое научное достижение. Ее автор Семен Нисонович Клямкин проявил при ее выполнении высокую научную квалификацию, и безусловно заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности "Химия твердого тела" (02.00.21).

Автореферат диссертации и публикации С.Н. Клямкина полно отражают ее содержание.

Официальный оппонент
Заслуженный деятель науки
Российской Федерации,
профессор, доктор химических наук

07.12.2014

И.А. Томилин

Томилин Игорь Аркадьевич
119049, Москва, Ленинский просп. 4
Тел. 8-(495)-638-45-95; e-mail: tomilin@misis.ru

Федеральное государственное автономное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС".

Ведущий эксперт.

ПОДПИСЬ
Проректор
по общим вопросам
НИТУ «МИСиС»

