

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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 твердого тела

Диссертация Семена Нисоновича Клямкина посвящена исследованию неравновесного состояния и гистерезиса сорбции-десорбции водорода в водородаккумулирующих материалах, как и сказано в названии самой работы. Сразу можно отметить, что точность и продуманность формулировок в большинстве случаев делает цитирование автора лучшим способом обозначения вопроса, который он включил в свою работу. Диссертантом рассмотрен широкий круг веществ: металлгидридные системы, углеродные материалы, металл-органические координационные полимеры и даже клатратные гидраты. При таком разнообразии объектов все разделы работы выполнены на очень высоком профессиональном уровне. Одним из условий, сделавшим возможным это является авторитет и известность самого диссертанта. Поэтому в числе его соавторов мы видим ведущих специалистов, работающих с различными классами веществ. При чтении работы неоднократно убеждаешься, что предусмотрено практически все, что можно и нужно было принять во внимание. Многие заготовленные «авансом» замечания отпали во время чтения, поскольку на них были получены точные исчерпывающие ответы. Чтение такой работы, несомненно, очень полезно для любого специалиста, который хоть в какой-то степени соприкасается с вопросами, рассмотренными диссертантом

Актуальность темы диссертационной работы. Не будет преувеличением сказать, что исследование, блестяще осуществленные С.Н. Клямкиным связаны с крайне важными

глобальными проблемами энергетики, экологии, ресурсосбережения, другими вопросами, относящимися к решению важнейших современных практических задач.

И, вместе с тем, эта диссертация очень важна как пример фундаментального исследования, выполненного на хорошем современном уровне инструментального обеспечения работы и на самом высоком уровне анализа литературных данных и оригинальных результатов, полученных автором. Такая работа фактически является учебником для тех, кто хочет и, главное, способен стать настоящим ученым или инженером. Передача своего опыта работы для специалистов такого высокого уровня, каким, несомненно является диссертант является задачей не менее актуальной, чем ответ на вызовы современных технологий.

Цель работы и задачи, которые необходимо было решить сформулированы четко и лаконично. И необходимо признать, что цель работы достигнута, а задачи успешно решены.

Оценка научной значимости работы, степени ее достоверности и обоснованности.

Разработана экспериментальная методика исследования взаимодействия в системах твердое тело-водород при давлениях до 2000 бар и температурах от 77 до 600 К, позволяющая получать хорошо воспроизводимые результаты, что весьма непросто для указанных условий экспериментов.

Детально исследованы процессы сорбции-десорбции водорода для более 40 бинарных и многокомпонентных интерметаллических соединений. Определена зависимость гистерезиса от химического состава, условий предварительной обработки, температуры гидрирования.

Для церийсодержащих ИМС предложен новый подход к количественной оценке гистерезиса, основанный на сравнительном структурном анализе исходных соединений.

Определены термодинамические параметры первого цикла абсорбции-десорбции водорода интерметаллическими соединениями и показана их взаимосвязь со структурными изменениями в металлической матрице в процессе гидридообразования. Обнаружены уникальные явления колебательной динамики достижения квазиравновесных состояний и асимметричного гистерезиса в ходе первого цикла гидрирования.

В широком диапазоне температур и давлений изучено взаимодействие водорода с рядом углеродных материалов. Обнаружено резкое повышение сорбционной емкости фуллерита при превышении определенного давления. Автор высказал вполне обоснованное предположение, что это связано с переходом от заполнения октаэдрических пустот одной молекулой водорода к двум. Смена одного механизма абсорбции другим при определенном давлении является своего рода фазовым переходом, способным индуцировать наблюдаемые гистерезисные эффекты в области высоких давлений.

На основе полученных зависимостей впервые для металлоорганических координационных полимеров и их производных определена величина давления, при котором избыточная емкость приобретает нулевое значение, что отвечает равенству плотности водорода в адсорбированном слое и в объеме.

Изучено фазовое поведение систем $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$, $\text{D}_2\text{O}-\text{D}_2$, H_2O -тетрагидрофуран- H_2 , H_2O -1,3-диоксолан- H_2 , H_2O -1,4-диоксан- H_2 в области давлений до 2000 бар. В тройных системах установлено резкое уменьшение гистерезиса для фазового перехода жидкость - клатратная гидратная фаза, свидетельствующее о кардинальном изменении его механизма по сравнению с бинарной системой вода-водород.

Практическая значимость работы. Тема работы связана с задачами глобального характера, прежде всего с созданием новых источников энергии, и успешность выполнения работы убедительно свидетельствует о том, что данная диссертационная работа имеет очень большую ценность для решения практических задач, хоть в какой-то степени относящихся к водородной энергетике, сорбции и разделения газов, к различным процессам химической технологии. Особенно следует отметить успехи автора по эффективному решению задачи, получения водородаккумулирующих материалов со стабильными характеристиками. Использование механохимической активации сразу выводит материал на стационарные параметры, и не требуется «тренировка» материала при высоких давлениях. Совершенно очевидно, что сколь бы ни были высоки показатели полученного материала, без стабильных характеристик при циклической сорбции-десорбции водорода его практическое использование становится проблематичным. Это результат, очевидно, будет очень полезен, поскольку в нем заложены необходимые основы для возможности стандартизации реальных материалов. Следует отметить и совместную с ОИВТ РАН разработку комбинированной системы питания водородно-воздушного топливного элемента на основе алюмоводного генератора водорода и промежуточного металлогидридного накопителя водорода (Патент РФ №87573 от 10.10.2009).

Личный вклад автора заключается в формулировке цели работы и путей ее достижения, разработке экспериментальных методик, адаптированных к конкретным объектам, проведении экспериментальных исследований, обработке и обсуждении полученных результатов, подготовке их к публикации и научном руководстве студентами, аспирантами и соискателями привлеченным к данной работе. Личный вклад автора в эту работу, несомненно и определил возможность ее успешного осуществления.

Диссертационная работа состоит из семи разделов, включающих введение, обзор литературы, экспериментальную часть, представление и обсуждение результатов, заключение, выводы и список литературы (386 наименований цитируемой литературы).

В работе очень хорошо прослеживается последовательное уверенное решение автором на поставленных задач. С первых страниц литературного обзора сразу начинается анализ имеющихся представлений и их критический, глубокий анализ. Диссертант излагает представления разных авторов об источниках гистерезиса в процессах сорбции-десорбции водорода твердыми объектами, говорит о недостатках или, наоборот о сильных сторонах их подходов. Рассмотрены механизмы сорбции-десорбции различными типами водородаккумулирующих материалов, показаны аналогии различия их поведения в процессах сорбции-десорбции. При обсуждении полученных результатов диссертант собственными экспериментальными данными подтверждает выводы, сделанные им на основе анализа имевшихся представлений. В качестве примера можно указать на то, как автором очень убедительно доказано то, что максимальная величина гистерезиса в первом цикле сорбции-десорбции не связана со степенью дисперсности материала, а обусловлена энергетическими затратами на «формирование» высокодефектной структуры. Это подтверждается исследованием активированных механохимической обработкой образцов. Значение этого результата уже было подчеркнуто выше.

Очень важно, что автор не упускает рассмотрения роли различных граничных условий и специфичных только для определенных объектов свойств. Так, исследуя интерметаллиды на основе редкоземельных элементов, он выявил особенности поведения соединений церия, связанные с его способностью переходить в степень окисления +4. Т.е. он показал значимость редокс-активности, проявляемой в химических реакциях соединений элементов при проявлении ими их свойств в составе интерметаллидной фазы. Поскольку интерметаллиды церия привлекают в последние годы интерес в качестве объектов, проявляющих при низких температурах аномальные магнитные свойства, то методики получения таких соединений, в том числе получение высокодефектных

образцов, могут быть полезны и для различных физических исследований, несвязанных с аккумулярованием водорода.

Несомненно, удачен выбор автором круг углеродных материалов и очень интересны полученные им результаты и их анализ. Диапазон температур и давлений позволил автору определить условия, при которых имеет смысл рассматривать эти материалы как сорбенты водорода.

Результаты, связанные с использованием металл-органических координационных полимеров интересны тем, что позволяют применить методики монокристалльного структурного исследования. Поскольку синтез и исследование этого класса координационных соединений в настоящее время переживает несомненный бум, то полученные С.Н. Клямкиным результаты имеют значение и для развития этого интереснейшего направления в координационной химии. Следует подчеркнуть, что совместные работы по использованию металл-органических координационных полимеров осуществлены диссертантом совместно с учеными ИНХ СО РАН, коллективом, занимающим в мире лидирующие позиции в этой области.

Исследование сорбции-десорбции водорода в клатратных гидратах очень хорошо подчеркивает стремление автора не упустить из рассмотрения все значимые типы водородоаккумулирующих материалов.

Имеется некоторое количество замечаний и вопросов, возникающих при чтении автореферата и диссертации.

1. Следовало более четко сформулировать вывод об отсутствии корреляции между сорбционной емкостью материалов ОМС при комнатной температуре и величиной их удельной поверхности: Так говорится что *«Заслуживает внимания отсутствие прямой корреляции между сорбционной емкостью материалов ОМС при комнатной температуре и величиной их удельной поверхности. Содержание водорода достигает максимальных значений 1,1-1,2 масс.% H₂ для образцов с S_{уд} = 970 и 1320 м²/г и, в то же время, снижается в полтора раза до 0,7-0,8 масс.% при S_{уд} = 570 и 1920 м²/г. Причиной столь специфического поведения может служить тот факт, что образцы первой группы были подвергнуты дополнительной активации в КОН при температуре 1273 К. Полученные экспериментальные результаты подтверждают существующие в литературе представления о том, что характер адсорбционного взаимодействия водорода (в отличие, например, от азота) с пористыми материалами при комнатной температуре определяется в большей степени не величиной поверхности, а ее*

состоянием. Предварительная активирующая обработка способствует формированию дефектов, выступающих в роли дополнительных адсорбционных центров с повышенной энергией связи с молекулами H_2 ». Вероятно речь идет о том, что для неактивированных образцов при $S_{уд} = 570$ и 1920 м²/г была установлена сорбционная емкость до 0,7-0,8 масс.%, и нет оснований считать, что она в пределах этого диапазона имеет какой-то локальный максимум, поскольку при активации двух образцов в КОН при температуре 1273 К с $S_{уд} = 970$ и 1320 м²/г (то есть принадлежащих к этому диапазону) наблюдается примерно одинаковое возрастание сорбционной емкости, и т.о. «предварительная активирующая обработка способствует формированию дефектов, выступающих в роли дополнительных адсорбционных центров с повышенной энергией связи с молекулами H_2 ». Логичнее было бы сравнить между собой неактивированные образцы и продукты их активации. Следовало бы высказать предположения или привести данные о природе этих появляющихся центров. Все-таки условия активации гидроксидом калия очень жесткие.

2. Очень интересно и, видимо соответствует действительности, предположение о том, что при сорбции водорода фуллеритом повышение давления приводит при определенном его значении к смене одного механизма абсорбции другим, что является своего рода фазовым переходом, и при этом образуется структура, обеспечивающая двойное заполнение октаэдрических пустот. Достигается ли фазовый переход фуллерита при повышении давления в среде вещества, которое не будет внедряться в его кристаллическую упаковку. Или такой фазовый переход обеспечивается именно только заселением октаэдрических пустот молекулами водорода?

3. Вероятно, сорбция-десорбция водорода фуллеритом должна рассматриваться в качестве отдельного объекта, отдельно от углеродных сорбентов. В условиях, исключающих образование гидрофуллерита, имеет место внедрение молекул водорода в молекулярную решетку. Могут ли в таком же качестве использоваться другие молекулярные решетки, например ароматические углеводороды: нафталин, антрацен, фенантрен, пирен, флуорен и их более высокомолекулярные аналоги; гетероциклические соединения (фенантролин, дипиридил), ферроцен (и другие металлоцены), фталоцианинаты различных металлов.

4. Могут ли вместо металл-органических координационных полимеров использоваться кристаллические фазы на основе молекулярных координационных соединений, поскольку ряд из них имеет достаточно рыхлую кристаллическую упаковку.

Эти вопросы несколько не снижают высокой оценки данной работы. Следует отметить, что диссертант представил работу с редким по ясности и точности формулировок

изложением экспериментального материала, обзора известных данных, анализа и выводов. Работа может быть рекомендована как образец написания квалификационной работы или монографии.

Основные результаты работы докладывались на 20 международных и российских конференциях. По результатам проведенных исследований опубликовано 50 статей в международных и российских научных изданиях (список ВАК), получен 1 патент РФ и оформлено 2 ноу-хау.

Данная работа имеет очень хорошие перспективы дальнейшего развития. Результаты работы и выводы диссертации могут быть использованы в научном и образовательном процессе (они уже собственно и используются в МГУ) в академических и учебных институтах – ИНХ СО РАН, МГУТХТ, МГУ, ИОНХ РАН, ИМЕТ РАН. Практическое применение результатов работы уже продемонстрировано автором и области использования полученных материалов достаточно очевидны.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в диссертационной работе С.Н. Клямкина, представленной на соискание ученой степени доктора химических наук, решена крупная научная проблема по исследованию неравновесных процессов сорбции и десорбции водорода широким кругом наиболее важных водородаккумулирующих материалов.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 –химия твердого тела во всех без исключения пунктах: 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов. 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов. 3. Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов. 4. Изучение пространственного и электронного строения твердофазных реагентов. 5. Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов. 6. Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах. 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов. 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро-и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов. 9. Структура и динамика дефектов. 10. Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз. 11. Квантово-химическое описание и предсказание строения и свойств твердофазных соединений и композиций.

По актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по значимости полученных результатов диссертационная работа С.Н. Клямкина полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных

степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института общей
и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук,
доктор химических наук,
профессор

119991, Москва, Ленинский просп., 31

Тел.: 8 (495) 952-07-87; e-mail: sidorov@igic.ras.ru

Сидоров А.А.

« 5 » декабрь 2014 г.

Подпись руки тов. _____
УДОСТОВЕРЯЮ _____
Зав. кафедрой ИОИХ РАН

