

## УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по научной работе  
- главный ученый секретарь

НИИ «Курчатовский институт»

В.И. Ильгисонис



2014 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации

**Национального исследовательского центра "Курчатовский институт"**

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.

### Актуальность темы.

Водородная энергетика, базирующаяся на использовании водорода в качестве энергоносителя, относится к числу критических технологий, направленных на решение экологических, экономических, социальных проблем и обеспечение устойчивого развития и энергетической безопасности на долгосрочную перспективу. Во всех ведущих в технологическом отношении странах мира ведутся активные исследования в этой сфере, сочетающие как поиск оригинальных технических решений в системах производства, хранения и применения водорода, так и разработку новых подходов к решению фундаментальных научных проблем. К последним относится создание эффективных водородаккумулирующих материалов, способных запасать водород в связанном виде. Несмотря на накопленный за последние десятилетия огромный массив экспериментальных данных по взаимодействию водорода с такого рода материалами, реальных практически

значимых решений пока не найдено. Наибольшую проблему представляют технологии, в которых для достижения большей эффективности процессов используется водород высокого давления. К таким технологиям относятся термосорбционные компрессоры, системы хранения водорода на транспорте, электролизеры высокого давления, однако экспериментальные данные в области водородаккумулирующих материалов, работающих в жестких термобарических условиях, включая данные по степени равновесности и обратимости поглощения и выделения водорода, крайне ограничены. С учетом вышеизложенного тематика диссертационной работы С.Н.Клямкина, является, несомненно, актуальной как с научной, так и практической точки зрения.

#### Структура работы и основные результаты.

Диссертация Клямкина С.Н. представлена на 246 страницах, содержит 29 таблиц, 91 рисунок и 386 наименований цитируемой литературы. Введение весьма четко обосновывается актуальность работы, формулируются ее основные цели и конкретные задачи исследований. Там же выделены новизна и практическая значимость полученных результатов, а также личный вклад автора.

Во второй главе проводится обзор литературы, состоящий из трех частей и заключения. В соответствии с основным направлением работы автор анализирует существующие теоретические представления о гистерезисе в химии твердого тела, в частности, при взаимодействии водорода с различными материалами. Большой массив данных систематизирован по характеру связи в системах водород-твердотельная матрица. В целом обзор в достаточно полной мере иллюстрирует современное состояние проблемы и корректно обосновывает цели и задачи работы, которые сформулированы в заключении..

В третьей главе описаны использованные в работе экспериментальные методики. Большое внимание уделено характеристике прямых способов изучения процессов, протекающих непосредственно при взаимодействии водорода с исследуемым материалом и соответствующих термодинамических расчетов. Особо можно отметить уникальность экспериментальной установки высокого газового давления, с применением которой (как следует из основного содержания работы) была выполнена значительная часть экспериментов и получены наиболее интересные результаты. Детально представлены аналитические методы, позволившие автору охарактеризовать объекты исследования и выявить ряд эффектов, обусловленных как предварительной обработкой материалов, так и непосредственно воздействием водорода. Представленная в данной главе информация свидетельствует о высоком экспериментальном уровне выполненного исследования, выполненного с использованием современного оборудования.

Четвертая глава диссертации посвящена изложению результатов работы и их обсуждению. Эта глава структурирована в соответствии с типами изученных материалов. Каждой группе объектов исследования - гидриды интерметаллических соединений, углеродные материалы, металл-органические координационные полимеры, клатратные гидраты - отведен соответствующий раздел. Объем полученных данных весьма значителен, о чем свидетельствует и количество публикаций автора в ведущих российских и международных научных журналах. Среди всего приведенного в работе массива следует выделить те результаты, которые представляются наиболее важными с позиций научной новизны и практической значимости.

К таким результатам можно отнести:

1. Создание гидридного накопителя водорода в системе питания топливного элемента малой мощности и механохимической технологии получения активных интерметаллических и металл-полимерных композиций. Данные разработки, проведенные в рамках сотрудничества с другими российскими организациями и закрепленные правами интеллектуальной собственности, представляют несомненный практический интерес.

2. Новые данные по водородсорбционному поведению фуллерита  $C_{60}$ . Гистерезисные эффекты при взаимодействии с водородом, обнаруженные в области высоких давлений, являются еще одним подтверждением того, что углеродные наноструктуры обладают уникальным набором не только физических, но и химических свойств, открывающим новые перспективы в их потенциальном применении. Эти результаты особенно интересны в свете появившейся недавно информации о неожиданно высокой каталитической активности фуллерена в реакциях гидрирования органических соединений.

3. Новые данные по барической зависимости избыточной адсорбционной способности металл-органических координационных полимеров. Автор не только экспериментально определил предельное давление, при котором этот параметр переходит в область отрицательных значений, но и показал, что различные методы модификации металл-органической матрицы могут кардинальным образом изменять водородсорбционное поведение в области высоких давлений. Обнаруженное явление увеличения барического предела эффективности пористых материалов в присутствии катализаторов диссоциативной хемосорбции может служить основой принципиально нового подхода к созданию гибридных систем хранения водорода.

4. Новые данные по клатратным гидратам, устанавливающие связь гистерезиса с характером фазовых состояний при взаимодействии с водородом и механизмом зародышеобразования клатратной фазы, что несомненно является важным вкладом в

развитие существующих представлений в данной области химии твердого тела. В работе четко определены границы существования соответствующих водородсодержащих фаз: давление выше 1000 бар и температура ниже  $-10^{\circ}\text{C}$  для бинарной системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ . Следует полагать, что выполненный комплекс исследований будет способствовать приближению стадии практического применения таких материалов.

5. Разработка экспериментальных методик исследования взаимодействия водород-твердое тело при давлениях до 2000 бар и температурах от 77 до 600 К является несомненным вкладом в развитии новых методов исследований.

К недостаткам работы можно отнести следующее:

1. При анализе процесса сорбции водорода в фуллерите автор ориентируется на соотношение размеров междоузельных полостей в кристаллической структуре  $\text{C}_{60}$  и эффективного диаметра молекулы водорода. Отсюда делается вывод о невозможности заполнения молекулами  $\text{H}_2$  слишком малых тетраэдрических позиций. В данном случае не стоило исключать из рассмотрения возможность диссоциации молекулярного водорода и преодоления, таким образом, стерических затруднений. Принимая во внимание известную способность фуллерита к гидрированию и образованию гидрофуллурена (хотя и в более жестких условиях), а также отмеченную выше в настоящем отзыве каталитическую активность  $\text{C}_{60}$  в реакциях гидрирования органических соединений, существование атомизированного водорода в изученной системе представляется вполне вероятным.

2. В заключительной части диссертации было бы целесообразно уделить внимание практическим аспектам и указать, как полученные при изучении гистерезиса результаты могут быть использованы для целенаправленного поиска и оптимизации водородаккумулирующих материалов.

3. Не совсем понятна причина рекуперации «до 97% водорода» (вывод 5) – это проблемы генератора водорода или сорбционной системы. Заодно хочется отметить, что «до 97%» означает и 10% и 0%.

4. В работе присутствуют и некоторые другие неудачные формулировки. Например, в выводе 4: "новый подход к оценке". Скорее, речь идет о новой методике оценки, а не о новом подходе.

#### Рекомендации по использованию результатов диссертации.

Результаты работы могут быть полезны при разработке новых водородаккумулирующих материалов и созданию технических устройств на их основе для организаций, специализирующихся в этой области:

НИЦ "Курчатовский институт", ВНИИ экспериментальной физики, Объединенный институт высоких температур РАН, Институт проблем химической физики РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Национальный исследовательский технический университет МИСиС, Национальный исследовательский университет МЭИ, ФГУП «Красная Звезда», ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт судовой электротехники и технологии»,

а также при формировании программ учебных курсов в области водородной энергетики в:

- МГУ имени М.В.Ломоносова, НИТУ МИСиС, НИУ МЭИ, СПбГУ.

#### Заключение.

Диссертационная работа Клямкина С.Н. "Неравновесные состояния и гистерезис сорбции-десорбции водорода в водородаккумулирующих материалах" в целом представляет собой обширное законченное научное исследование, выполненное по актуальной тематике на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Достоверность результатов обеспечена использованием современного, в том числе уникального оборудования, и согласованности теоретических представлений и результатов полученных разными методами. Сделанные замечания не имеют принципиального характера и не снижают общей высокой оценки работы. Автором проведен глубокий анализ большой группы объектов с позиции равновесности и обратимости их взаимодействия с водородом и сделанные выводы можно рассматривать как существенный вклад в водородное материаловедение и химию твердого тела. Автореферат и публикации в полной мере содержат содержание диссертации, выводы и заключения вполне обоснованы. Работа отвечает всем требованиям ВАК, включая п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (постановление Правительства Российской Федерации № 842 в редакции от 24.09.2013 года), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор - Клямкин Семен Нисонович - заслуживает присуждения ему этой степени по специальности 02.00.21 - химия твердого тела.

Доклад по материалам диссертации заслушан и обсужден на семинаре ККФХТ «Водородная энергетика» (руководитель д.х.н. В.Н. Фатеев). Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании Бюро ОНТС ККФХТ и ККПБ НИЦ «Курчатовский институт», протокол №4 от 18 ноября 2014 года.

Заместитель руководителя Курчатовского комплекса физико-химических технологий, и.о. начальника отделения электрохимических и водородных технологий проф., д.х.н.

В.Н. Фатеев

