

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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

Диссертационная работа Клямкина С.Н. посвящена установлению закономерностей при сорбции и десорбции водорода в различных материалах в широком интервале температур и давлений. Такая работа важна и актуальна не только для определения фазовых переходов и выявления причин гистерезиса, но и для создания научных основ разработки новых водород-аккумулирующих материалов для компактных и безопасных систем хранения водорода в связанном состоянии.

Диссертантом подробно изучены процессы обратимого взаимодействия с водородом различных интерметаллических соединений, углеродных и металл-углеродных материалов, клатратов и металл-органических координационных полимеров. Клямкиным С.Н. разработана оригинальная методика исследования взаимодействия в системах твердое тело - водород при давлениях до 2000 бар и температурах от 77 до 600 К, учитывающая специфические особенности объектов различной химической природы и позволяющая проводить закалку и стабилизацию насыщенных водородом фаз с высоким давлением диссоциации для их последующего анализа. Проведенные исследования позволили Клямкину С.Н. выделить ключевые факторы, определяющие неравновесные состояния и гистерезисные эффекты при повторении циклов сорбция ↔ десорбция водорода. Установлено, что величина гистерезиса связана с типом и механизмом фазовых превращений и может быть уменьшена введением допирующих компонентов и предварительной модифицирующей обработкой. Показано, что термодинамические параметры первого гидрирования металлических фаз определяются микроструктурной перестройкой кристаллической матрицы, уменьшением областей когерентного рассеяния и повышением концентрации микронапряжений. В системе фуллерит - водород обнаружены ярко выраженные гистерезисные эффекты в области давлений выше 1000 бар, которые связаны с размещением молекул H<sub>2</sub> в октаэдрических междуузлиях. Установлена аномально высокая водородсорбционная способность соединений внедрения в графит калия и цезия - до 4,5 атомов водорода на атом щелочного металла. Определены водородсорбционные характеристики пористого металл-органического координационного полимера Cr-MIL-101 и его модифицированных производных и предложены способы повышения плотности водорода в адсорбированном слое. Показано, что в системе лед - водород гистерезис фазового перехода лед *III* ↔ клатратный гидрат *sIII* связан с

выраженным объемным эффектом (до 15%), а в случае превращения  $L \leftrightarrow sII$  – с механизмом формирования зародышей клатратной фазы в жидкости.

К сожалению, в автореферате не приведено подробное обоснование выбора объектов исследований и отсутствует сравнительный анализ особенностей неравновесных состояний и гистерезиса для водород-аккумулирующих материалов, разных по химическому и фазовому составу. Отсутствие уравнений химических реакций необычно для диссертации по химическим наукам. Возможно, в самой диссертации эти данные имеются.

Судя по тексту автореферата Клямкиным С.Н. проделана большая экспериментальная работа. Получены интересные и важные оригинальные результаты, которые апробированы на российских и международных конференциях, защищены несколькими патентами, опубликованы в многочисленных статьях в ведущих научных журналах.

Диссертационная работа «Неравновесные состояния и гистерезис сорбции-десорбции водорода в водородаккумулирующих материалах» по своей актуальности, содержанию, методам исследования и научной значимости соответствует специальности 02.00.21 – химия твердого тела и полностью отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК РФ», предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор КЛЯМКИН Семен Нисонович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук за разработку научных основ создания новых водород-аккумулирующих материалов.

Заведующий Отделом функциональных  
неорганических материалов  
Института проблем химической физики РАН,  
д.х.н., профессор

Добровольский Ю.А.

Подпись Добровольского Ю.А. подтверждена  
ученый секретарь ИПХФ РАН, д.х.н.

Психа Б.Л.

