

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Ельца Дениса Игоревича на тему:
«Механизмы активации и кинетика десорбции водорода из гидрида магния»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Гидриды металлов благодаря уникальному сочетанию физических и химических свойств относятся к числу многофункциональных материалов, находящих применение в различных технических устройствах от геттеров водорода и систем разделение его изотопов до Ni-MH аккумуляторов. Наиболее масштабной в ближайшей перспективе прикладной сферой для гидридов может стать хранение и транспортировка водорода в компактной и безопасной форме, и здесь гидрид магния представляет особый интерес: его водородсорбционная емкость кратно превосходит таковую у гидридов интерметаллических соединений на основе редкоземельных элементов или титана, а исходное сырье значительно доступнее. Ключевой проблемой на пути широкого использования гидрида магния как водородаккумулирующего материала является неудовлетворительная скорость взаимодействия с водородом, и диссертационная работа Д.И. Ельца, направленная на решение этой проблемы, обладает несомненной актуальностью и практической ценностью.

Представленная диссертация выстроена традиционным образом. Во введении аргументирована актуальность работы, сформулированы цель и конкретизированы решаемые для ее достижения задачи, а также выносимые на защиту основные положения. Литературный обзор посвящен общей характеристике гидридов и детальному анализу гидрида магния как главного объекта исследования. В соответствии с поставленной целью диссертационного исследования особое внимание удалено механизму образования и разложения MgH_2 . В обзоре в достаточно лаконичной форме представлена необходимая для данной тематики информация, снабженная ссылками на соответствующие научные источники. В главе 2 описаны применяемые в работе синтетические и аналитические методики, а в главах 3 и 4 – проведение экспериментов и математического моделирования, их результаты. Диссертация завершается коротким заключением, содержащим основные результаты

и выводы, и списком цитируемой литературы. Весь текст диссертации изложен хорошим литературным языком с минимальным количеством грамматически некорректных выражений и опечаток.

В центре внимания автора диссертации – разработка новых способов активации гидрида магния, т.е. улучшения кинетики его разложения, и анализ физических механизмов, лежащих в их основе. Именно в этом направлении достигнут наиболее интересный результат, связанный с воздействием одноосного прессования, особенно в присутствии каталитических добавок (никеля). Эта оригинальная, сравнительно простая и легко масштабируемая методика продемонстрировала свою эффективность, выражаемую в заметном снижении инкубационного периода и температуры начала разложения MgH_2 . С использованием комплекса физико-химических аналитических методов и математического моделирования Д.И. Елец убедительно показал, что наблюдаемый эффект обусловлен формированием дефектов кристаллической структуры гидрида и зародышей фазы металлического магния.

Другой немаловажный как с фундаментальной, так и с практической точки зрения результат связан с реализацией твердофазного синтеза в среде водорода интерметаллического гидрида Mg_2NiH_4 при взаимодействии гидрида магния с никелем. Полученное соединение благодаря меньшей по сравнению с MgH_2 термической стабильностью интересно для более широких областей практического применения, в частности в качестве электродом для химических источников тока.

Достоверность представленных в диссертации результатов не вызывает сомнений, но по некоторым формулировкам автора и трактовкам этих результатов возникают вопросы.

1. В работе часто проводятся параллели между исследуемым гидридом магния и гидридом алюминия AlH_3 . С химической точки зрения это кардинально разные соединения. Во-первых, AlH_3 является ковалентным соединением, и термин "ионный кристалл" к нему неприменим. В отличие от MgH_2 , который хотя и не чисто ионное соединение, но зачастую (хотя и с некоторой натяжкой) к этой категории относят. Во-вторых, гидрид магния – это термодинамически стабильное при нормальных условиях соединение, а равновесное давление водорода для AlH_3 при комнатной

температуре составляет десятки тысяч бар. Насколько при таких различиях корректно сравнивать механизмы термического разложения этих соединений?

2. В разделе 3.4. рассматривается влияние каталитических добавок при прессовании гидрида магния. Из данных на рисунке 3.13 следует, что введение алюминия (непереходного металла, не относящегося к катализаторам десорбции водорода) существенно сказывается на сокращении инкубационного периода. Как можно объяснить наблюдаемый эффект и его полное отсутствие при добавке металлического магния?

3. В чем причина резкого (в 2,5 раза) увеличения содержания фазы $MgNi_2$ при десорбции водорода из гидрида Mg_2NiH_4 ?

4. Анализируя механизм образования фазы Mg_2NiH_4 в системе MgH_2-Ni-H_2 , автор предполагает транспорт магния к поверхности никеля из газовой фазы. Что является источником магния в газовой фазе, если в условиях синтеза гидрид магния разлагаться не должен? И почему магний попадает на реакционную поверхность через газовую фазу, а не при непосредственном контакте твердых реагентов?

Сформулированные вопросы скорее являются поводом для научной дискуссии и не снижают общего положительного впечатления о работе. Объем выполненных исследований и их научный уровень свидетельствуют о высокой квалификации докторанта; результаты, опубликованные в 5 статьях в рецензируемых научных журналах и апробированные на 5 российских и международных конференциях, полностью отражают содержание работы.

С учетом всего вышесказанного полагаю:

Содержание диссертации Ельца Дениса Игоревича на тему: «Механизмы активации и кинетика десорбции водорода из гидрида магния» соответствует специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния;

Диссертация является законченной научно-квалификационным исследованием, имеющим большое значение для развития физики конденсированного состояния в части, характеризующей твердофазные превращения в металлогидридных системах. Предложенные автором подходы к активации гидридов являются важным заделом в

создании новых систем аккумулирования водорода и могут быть основой расширенного внедрения водородных технологий для эффективного и экологически безопасного преобразования, хранения и использования энергии

Нарушений пунктов 9, 11 Порядка присуждения Санкт-Петербургским государственным университетом ученой степени кандидата наук, ученой степени доктора наук соискателем ученой степени мною не установлено

Диссертация соответствует критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, установленным приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете» и рекомендована к защите в СПбГУ.

Член диссертационного совета
доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры химической технологии
и новых материалов химического факультета
Московского государственного университета
имени М.В.Ломоносова

Клямкин Семен Нисонович



Дата

22.01.2025

