

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Комолова Алексея Сергеевича на
диссертационную работу Ельца Дениса Игоревича
**«Механизмы активации и кинетика десорбции водорода из гидрида
магния»**,
представленной на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Ельца Дениса Игоревича посвящена установлению физических механизмов разложения гидрида магния и механизмов, сопровождающих синтез гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4 . Тема работы связана с решением проблемы хранения и транспортировки водорода при его использовании в качестве энергоносителя. На сегодняшний день известные гидриды обладают рядом недостатков, ограничивающих их практическое использование. В том числе относительно малые массовые и объемные концентрации водорода в составе гидрида, необходимость повышенной температуры для процессов сорбции-десорбции водорода, ограниченная скорость выделения водорода из гидрида. Одним из перспективных материалов хранения водорода в твердотельной форме является гидрид магния. Продемонстрирована возможность содержания в нем до 7,6 массовых % водорода. При этом для гидрида магния характерна высокая температура разложения (400–450 °С) и низкая скорость выделения водорода. Использование подходов термической, химической или механической активации гидрида магния для снижения температуры и повышения скорости десорбции водорода является перспективным в плане практического применения в водородной энергетике. Таким образом, тема диссертационной работы, является актуальной.

Важной научной задачей физики конденсированного состояния является изучение механизмов сорбции-десорбции водорода из гидрида магния. Автор диссертационной работы применяет метод химической активации гидрида магния путем смешивания с катализатором, метод механической активации в виде одноосного прессования на воздухе и в вакууме и комбинацию двух вышеперечисленных методов при использовании никелевого катализатора. Одним из возможных вариантов модификации гидрида магния в процессе активации является синтез гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4 . А для этого материала характерная температура десорбции водорода ниже, чем у гидрида магния и составляет 220-230 °С.

Подробный анализ известных ранее литературных данных по теме проведенной работы представлен в **первой главе** диссертационной работы. Приведены результаты исследований сорбционно-десорбционных процессов

в металлогидридах, экспериментальным подходам к их исследованию. Рассмотрены результаты по высвобождению водорода из широкого ряда гидридов ионно-ковалентной группы. Рассмотрены результаты исследований структурных и термодинамических свойств гидроксида магния вместе с результатами по разложению гидроксида магния путем активации и термической десорбции.

Во **второй главе** приведено описание объектов исследования и методов исследования, использованных в данной диссертационной работе. Описаны образцы гидроксида магния и условия синтеза MgH_2 , используемого в данной работе. Основным методом исследования в данной работе была термодесорбционная спектроскопия (ТДС) в барометрическом режиме. В ходе эксперимента образец гидроксида магния помещается в автоклав в условия вакуума с давлением 10^{-5} Торр. Эксперименты ТДС при постоянной температуре осуществлялись путем нагрева со скоростью $0,2$ °C/c до заданной температуры, которая затем поддерживалась постоянной до окончания выделения водорода из образца. После полного разложения гидроксида изменение давления в объеме не превышало 10 Торр. Для характеристики образцов применялись методики рентгеноструктурного анализа (РСА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Третья глава посвящена результатам исследований по химической активации гидроксида магния, нового механического метода активации разложения гидроксида магния – одноосное прессование на воздухе, и результатам комбинированного механохимического метода активации выделения водорода. Представлены результаты термодесорбции смесей гидроксида магния с: магнием, алюминием, никелем и активированным углем.

В рамках метода одноосного прессования рассмотрены такие физико-химические процессы, как растрескивание частиц и открытие металлического ядра, увеличение дефектности кристаллической решетки с формированием водородных вакансий, выделение части водорода и появление металлических зародышей. Показано, что количество выделяемого при одноосном прессовании водорода практически линейно зависит от прилагаемого давления. Автором предложена модель процесса термодесорбции водорода из прессованной смеси гидроксида магния и никеля. Показано, что с ростом концентрации никеля в смеси снижается температура разложения гидроксида магния. Показано, что при одноосном прессовании происходит выделение небольшого количества водорода, результатом которого является появление зародышей металлического магния. При усилии 2400 кг/см² количество выделившегося водорода составляет $1,4 \cdot 10^{-3}$ массовых %. Показано, что прессование даже без катализатора ускоряет десорбцию водорода, но с применением такого катализатора как никель можно добиться более значительного эффекта, сравнимого с другими

механическими и механохимическими методами активации разложения гидрида магния.

Четвертая глава посвящена синтезу гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4 . В процессе происходит формирование пленки Mg_2NiH_4 на никелевой подложке. В процессе синтеза приводили в контакт никелевую пластину и порошком гидрида магния. Синтез производили на стенде высокого давления при температуре $450\text{ }^\circ\text{C}$ и давлениях, превышающих равновесные при образовании гидридов: как MgH_2 ($\approx 4,6$ МПа), так и Mg_2NiH_4 ($\approx 5,4\text{--}5,5$ МПа). Проведена характеристика полученных пленок методами сканирующей электронной микроскопии с элементным анализом, рентгеновская дифракция и термодесорбционная спектроскопия. Методом сканирующей электронной микроскопии с элементным анализом обнаружено, что концентрация никеля уменьшается при переходе от Ni подложки к пленке, а концентрация магния на границе пленка/подложка увеличивается и остается практически постоянной с увеличением толщины пленки. Протяженность обнаруженной переходной области составила примерно 1 мкм. Методом дифракции рентгеновских лучей в геометрии эксперимента « $2\theta/2\theta$ » обнаружены рефлекссы, характерные для Mg_2NiH_4 , от синтезированных пленочных образцов. При нагреве пленок до $220\text{ }^\circ\text{C}$ установлено исчезновение этих рефлекссов и появление нового рефлекса, соответствующего Mg_2Ni , что является подтверждением выхода водорода из исходно синтезированной пленки.

Среди наиболее важных результатов диссертационной работы отмечу следующие.

1) Впервые в явлении термического разложения гидрида магния при использовании метода одноосного прессования без катализатора установлены следующие составные части. Формирование зародышей металлического магния в результате выделения водорода. Происходит раскалывание частиц гидрида магния. Увеличивается концентрация дефектов кристаллической структуры.

2) Установлена возможность формирования пленки интерметаллида Mg_2NiH_4 при взаимодействии гидрида магния и поверхности Ni подложки. Впервые показано, что при этом формируется промежуточный слой $MgNi_2$, и через это слой происходит диффузия атомов Ni и формирование конечного материала Mg_2NiH_4 . Выход водорода из этого материала происходит при температурах $220\text{--}230\text{ }^\circ\text{C}$, что примерно на $200\text{ }^\circ\text{C}$ ниже, чем температура разложения гидрида магния.

Все основные выводы и результаты, изложенные в диссертации, являются новыми, то есть получены впервые и вносят существенный вклад в физику конденсированного состояния. Выводы вполне обоснованы, они базируются на комплексе научных экспериментов, проведенных автором, и теоретическом анализе полученных результатов. Достоверность полученных

результатов обеспечена использованием современного научного оборудования, в том числе установки термодесорбционной спектроскопии, системы электронного микроскопа Zeiss Supra, дифрактометра Bruker “D2 Phaser”.

Результаты диссертации прошли достойную апробацию на Российских и международных научных конференциях. По теме диссертации автором опубликовано 5 научных статей. Статьи опубликованы в журналах, которые входят в международные базы научного цитирования Web of Science и/или Scopus.

Некоторые частные аспекты обсуждаемой диссертационной работы, как и любой большой научной работы, требуют дополнительного пояснения, вследствие чего возникли следующие вопросы.

1. В разделе 3.6 в целом и на Рис. 3.18 приведены результаты достаточно хорошего совпадения экспериментальных и модельных характеристик десорбции водорода из гидрида магния, при использовании Ni в качестве катализатора. Можно ли распространить модель, предложенную автором, на другие катализаторы, использованные в работе: Mg, C, Al? Пусть даже принимая во внимание то, что применение никелевого катализатора продемонстрировало лучшие характеристики десорбции относительно применения остальных катализаторов.

2. В разделе 4.2, относительно формирования Mg компонента пленки Mg_2NiH_4 не совсем понятна фраза о том, что на частицах MgH_2 при нагреве могут возникать кластеры металлического Mg и этот Mg в сублимированном виде будет транспортироваться в пленку Mg_2NiH_4 . Поясните, следует ли понимать, что при сублимации Mg частицы MgH_2 получают дефицит Mg, то есть их следует обозначать $Mg_{(1-x)}H_2$. Насколько выражен такой дефицит Mg?

В целом, диссертационная работа Ельца Дениса Игоревича «Механизмы активации и кинетика десорбции водорода из гидрида магния», является полной научно-квалификационной работой. Представленные в работе результаты вносят существенный вклад в решение фундаментальной научной проблемы установления характеристик физических процессов разложения гидрида магния и механизмов, сопровождающих синтез гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4 . Результаты работы могут быть применены при разработке топливных элементов в водородной энергетике.

Все приведенные выше замечания ни в коей мере не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Считаю, что работа Ельца Дениса Игоревича «Механизмы активации и кинетика десорбции водорода из гидрида магния», полностью соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения

ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Елец Денис Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка з диссертации не установлены.

Член диссертационного совета
доктор ф изико-математических наук, ученое звание – доцент,
профессор кафедры электроники твердого тела Санкт-Петербургского
государственного университета

25 декабря 2024 г.



/Комолов А.С./