

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Тажибаевой Ирины Лашкаровны 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

Поиск и исследование свойств материалов накопителей водорода для нужд водородной энергетики является *актуальной задачей*. Использование материалов на основе гидрида магния является альтернативой хранению водорода в сжатом виде и при высоком давлении. Гидрид магния считается одним из перспективных материалов для хранения водорода при создании материалов-накопителей для нужд водородной энергетики благодаря высокой способности поглощать водород, высокой распространённости и относительной дешевизне. Однако практическое применение гидрида магния ограничивается следующими проблемами: высокая температура разложения гидрида (около 400–450 °С), что приводит к дополнительным энергозатратам; недостаточно быстрая скорость поглощения и высвобождения водорода, что снижает время зарядки аккумулятора; высокая окисляемость магния, что приводит к появлению оксидной пленки, препятствующей проникновению водорода. Для преодоления этих проблем предлагаются различные способы оптимизации системы «магний-водород»: использование наноструктурных материалов, добавление катализаторов (переходных металлов или их оксидов и редкоземельных металлов); снижение температуры дегидрирования путём добавления дестабилизирующих агентов (например, Si). Одним из новых способов снижения температуры разложения является применение композита со структурой типа «ядро-оболочка» на основе гидрида магния с добавкой наноразмерного порошка алюминия, где гидрид магния выступает как ядро, а наноалюминий — в качестве оболочки. При этом процесс выделения водорода начинается уже при температуре около 117 °С.

Диссертация Ельца Д.И. состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемой литературы из 101 наименования. В данной диссертационной работе были исследованы механизмы и изменение кинетики выделения водорода при применении следующих методов активации: химическая активация путем смешивания с различными катализаторами; механическая активация в виде одноосного прессования на воздухе и в вакууме; механохимическая активация в виде одноосного прессования с добавлением никелевого катализатора. Обнаружено, что в температурном диапазоне 400–475 °С и при давлениях водорода, превосходящих давление разложения MgH_2 , происходит синтез гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4 . Mg_2NiH_4 представляет собой самостоятельный интерес для потенциального применения для твердотельного хранения водорода. Содержание водорода в нём достигает 3,6 масс.%. По сравнению с MgH_2 , Mg_2NiH_4 обладает большей скоростью сорбции/десорбции водорода и более низкой температурой (223 °С) разложения при равновесии гидрида с водородом при атмосферном давлении. В связи с этим, *целью данной работы* являлось установление физических механизмов и построение моделей: разложения гидрида магния при различных методах его активации и синтеза гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4 .

Основные результаты диссертационной работы можно охарактеризовать следующим образом:

- Разработан и апробирован эффективный механический метод одноосного прессования для активации десорбции из гидрида магния. Метод является достаточно простым в применении и сравнимым по эффективности по сравнению с другими известными механическими методами (помол в шаровой мельнице, холодная ковка и прокатка), температура разложения снижается до 280 °С, что очень важно для практического использования данного гидрида в качестве материала водородной энергетики.
- Показано, что в момент приложения и сброса усилия происходит выделение некоторого количества водорода, результатом которого является появление зародышей металлического магния.
- Предложен вероятный механизм термодесорбции водорода из гидрида магния, прессованного с никелевым порошком, который подтверждается математической моделью.

- Разработана методика синтеза пленки Mg_2NiH_4 на поверхности никелевой пластины, окруженной гидридом магния в атмосфере водорода при давлении, превышающем давление разложения Mg_2NiH_4 .
- Предложен механизм формирования пленки на границе раздела фаз $MgNi_2$ - Mg_2NiH_4 . Лимитирующим фактором формирования пленки является диффузия никеля через тонкий подслоя интерметаллида $MgNi_2$.

Новизна диссертационной работы Ельца Д.И. заключается:

- в использовании одноосного прессования для механического метода активации термического разложения гидрида магния и экспериментальным доказательством того, что большее усилие прессования приводит к снижению температуры разложения гидрида магния. Проанализированы и обоснованы причины активации термического разложения гидрида магния при прессовании за счет образования металлического магния, служащего каналом быстрого дегидрирования за счет десорбции водорода; растрескивания частиц гидрида и открытия поверхности негидрировавшихся металлических ядер;
- в проведении синтеза плёнки гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4 на подложке никеля в атмосфере водорода и разработке модели, учитывающая тонкий подслоя интерметаллида $MgNi_2$ при формировании пленки на границе раздела фаз $MgNi_2$ - Mg_2NiH_4 с постоянной скоростью роста.

Практическая ценность данной диссертационной работы заключается в потенциальной возможности использования технологии изготовления гидрида при крупномасштабном синтезе материалов для хранения водорода. Процедура синтеза гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4 и возможность получения тонкоплёночного материала на его основе может представлять интерес как при конструировании устройств для хранения водорода, так и для производства отрицательного электрода, состоящего из никелевого фидера с нанесенным Mg_2NiH_4 в качестве активного вещества, для создания литий-ионных аккумуляторов.

Апробация работы. Основные научные результаты опубликованы в 10 печатных работах, из них 5 статей в рецензируемых журналах и 5 тезисов докладов и обсуждались на российских и международных конференциях.

К недостаткам работы можно отнести:

1. Недосказанность фразы в разделе научная новизна: причиной активации термического разложения гидрида магния при прессовании является «возникновение структурных дефектов, потенциально облегчающих образование металлических зародышей». Что именно подразумевается под «металлическими зародышами» и почему они активируют термическое разложение гидрида?
2. В работе используются новые технические решения, такие как механический метод одноосного прессования для активации десорбции водорода из гидрида магния и методика синтеза пленки Mg_2NiH_4 на поверхности никелевой пластины, окруженной гидридом магния в атмосфере водорода при давлении, превышающем давление разложения Mg_2NiH_4 , которая позволила создавать плотные кристаллические пленки толщиной от 0,2 до 4 мкм. В то же время в работе не указано, подавались ли заявки на патентование таких новых способов.

Не смотря на указанные недостатки и 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 научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей большое значение для развития водородной энергетики, в частности, создание новых материалов для хранения водорода и исследование их работоспособности, что имеет существенное значение для развития энергетической безопасности страны

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

