



НИИЭФА  
РОСАТОМ

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

## «НИИЭФА им. Д.В. Ефремова»

(АО «НИИЭФА»)

---

196641, Санкт-Петербург, поселок Металлострой, дорога на Металлострой, дом 3  
Телефон: (812) 464-44-70, факс: (812) 464-46-23, <http://www.niiefa.spb.su>  
ОКПО 008626377, ОГРН 1137847503067, ИНН / КПП 7817331468 / 781701001

### Отзыв ведущей организации

Акционерного общества «НИИЭФА им. Д. В. Ефремова»  
на диссертацию Ельца Дениса Игоревича «Механизмы активации и кинетика десорбции водорода из гидрида магния», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности  
1.3.8. Физика конденсированного состояния

### Актуальность темы диссертации

Металлогидридные системы хранения водорода на основе сплавов магния в настоящее время интенсивно исследуются и рассматриваются как наиболее перспективные для водородного транспорта, малых средств механизации, устройств автономного, резервного и аварийного электропитания и др. Это обусловлено прежде всего высоким массовым содержанием водорода в гидриде магния (7,6%), а также его доступностью и дешевизной. Однако существуют и серьезные барьеры для его практического применения: высокая температура и низкая кинетика сорбционно/десорбционных процессов, большая величина энтальпии фазообразования и затрат энергии на активацию. Поэтому основная цель проводящихся в настоящее время исследований направлена на снижение этих барьеров, препятствующих применению этого материала в практических приложениях водородной энергетики. С учётом этого, тема диссертационной работы Д.И. Ельца, посвящённая исследованиям механизмов активации и кинетики десорбции водорода из гидрида магния, несомненно актуальна как с научной, так и с практической точки зрения.

## Основные результаты диссертации и их новизна

1. Впервые предложен и разработан метод активации термического разложения порошков гидрида магния за счёт их одноосного прессования с добавлением порошков катализатора и без них. Экспериментально показано значительное снижение температуры и повышение кинетики десорбции водорода из гидрида магния при таком способе его активации.

2. Предложен механизм термодесорбции водорода из гидрида магния, спрессованного с никелевым порошком. Разработана математическая модель процесса термодесорбции, согласующаяся с экспериментальными результатами.

3. Разработана методика синтеза пленок  $Mg_2NiH_4$  на поверхности никелевой пластины, покрытой порошком гидрида магния, в атмосфере водорода при давлениях, превышающих давление разложения гидридов. Синтезированы кристаллические плёнки  $Mg_2NiH_4$  толщиной от 0,2 до 4 мкм со скоростью роста 0,13 мкм/ч.

4. Предложен механизм формирования пленки  $Mg_2NiH_4$  на границе раздела фаз  $MgNi_2$ - $Mg_2NiH_4$  с диффузией никеля через тонкий подслои интерметаллида  $MgNi_2$ .

## Публикации и апробация

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 10 печатных работах, из них 5 статей в рецензируемых журналах и 5 тезисов докладов.

Материалы диссертации были представлены и обсуждались на следующих российских и международных конференциях:

- Десятая Международная Школа молодых учёных и специалистов им. А. А. Курдюмова: Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM'15 JUNIOR).

- Одиннадцатая Международная Школа молодых учёных и специалистов им. А. А. Курдюмова: Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM'16 JUNIOR).

- The 7th Hydrogen Technology Convention together with Czech Hydrogen Days 2017 9-12 July 2017 Prague Czech Republic.

- Тринадцатая Международная Школа молодых учёных и специалистов им. А. А. Курдюмова: Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM'19 JUNIOR).

- Всероссийская конференция по естественным и гуманитарным наукам с международным участием «Наука СПбГУ – 2022», 21 ноября 2022 года.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов подтверждается технически грамотной конструкцией экспериментальных установок, набором современных диагностических средств и применением экспериментальных методик с проверкой их достоверности на известных полученных ранее данных.

### **Практическая значимость**

Результаты работы могут быть использованы:

- При выборе оптимального состава материалов для хранения водорода в металлгидридах на основе Mg и способа их эффективного активирования для минимизации температуры и повышения кинетики сорбционно/десорбционных процессов.
- При разработке и производстве электродов литий-ионных аккумуляторов с металлгидридными покрытиями.

### **Содержание работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка цитируемой литературы из 101 источника. Общий объем диссертации составляет 103 страниц, включая 40 рисунков.

**Во введении** обоснована актуальность темы и выбора объекта исследования, обозначены цели и задачи работы, рассмотрена структура и содержание глав диссертации. Сформулированы научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Приводятся положения, выносимые на защиту. Приведён список авторских публикаций по материалам диссертации.

**В первой главе** представлен краткий обзор литературы, в котором рассмотрено современное представление о сорбционно-десорбционных процессах в

металлогидридах, представлены актуальные экспериментальные данные о свойствах гидрида магния и сравнение его с другими гидридами ионно-ковалентной группы. Проведён анализ исследований, посвящённых кинетике разложения гидрида магния и методам активации его термической десорбции. Рассмотрены методы синтеза и основные свойства гидридов интерметаллидов Mg-Ni.

**Во второй главе** представлены установка и методика синтеза  $MgH_2$  из порошка магния марки МПФ-40, установка и методика измерения количества водорода, выделяющегося из исследуемых образцов  $MgH_2$  в процессе термодесорбции. Приведены результаты исследований синтезируемого гидрида магния и результаты экспериментов по выделению из него водорода при изотермическом и линейном нагреве. Описаны дополнительные диагностические методы, применяемые для характеристики образцов гидрида магния: рентгеноструктурный анализ (РСА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

**Третья глава** посвящена результатам исследований методов химической, механической и механохимической активации гидрида магния. В экспериментах по исследованию химической активации, в которых использовались каталитические добавки порошков магния, алюминия, никеля и активированного угля, показано заметное преимущество никеля перед другими добавками. Представлены результаты исследований разработанного в рамках данной работы механического метода активации термического разложения гидрида магния на основе одноосного прессования. Подробно рассмотрены механизмы активации гидрида магния при одноосном прессовании как при атмосферном давлении, так и в условиях вакуума: растрескивание частиц и открытие металлического ядра, рост дефектности кристаллической решётки, выделение части водорода при прессовании. Экспериментально определена оптимальная величина давления прессования. Необходимо отметить, что разработанный метод механической активации металлогидридов одноосным прессованием конкурентоспособен с широкоприменяемым в настоящее время методом их помола в шаровых мельницах, отличающийся от последнего простотой и существенно меньшей затратой времени, что важно для практических применений. Описаны результаты исследований механохимического метода активации термического разложения гидрида магния,

включающего комбинацию одноосного прессования с каталитическими добавками порошка никеля. Проведённые эксперименты показали наличие синергетического эффекта при использовании такой комбинации: резкое понижение температуры и повышение кинетики десорбционного процесса гидрида магния, превышающие суммарный эффект этих методов по отдельности. Представлена зависимость кинетики разложения гидрида магния, активированного одноосным прессованием с никелем от концентрации последнего. Приведены результаты сравнения одноосного прессования гидрида магния в присутствии никеля с другими механическими и механохимическими методами его активации. Построена модель термодесорбции водорода из прессованной смеси гидрида магния и никеля. Построенная модель с определёнными из проведённых экспериментов параметрами аппроксимации позволяет предсказывать кинетику десорбции водорода из гидрида магния как для прессованного, так и для непрессованного материала, с катализатором и без него.

**Четвёртая глава** посвящена синтезу в лабораторных условиях гидрида интерметаллида  $Mg_2NiH_4$  и описанию механизмов образования этой плёнки на никелевой подложке. Приведены структурные и морфологические исследования полученных плёнок. Определена ключевая роль интерметаллического соединения  $MgNi_2$  при формировании гидридной плёнки  $Mg_2NiH_4$ , всегда появляющегося в процессе её синтеза, но не образующего гидрида. На основании проведённых исследований построена модель, описывающая механизм формирования пленки на границе раздела фаз  $MgNi_2$ - $Mg_2NiH_4$  со скоростью её роста, определяемой диффузионным потоком атомов никеля через подслои интерметаллида  $MgNi_2$ . Предложенный способ формирования гидридной плёнки  $Mg_2NiH_4$  на никелевых пластинах и предложенная модель её формирования представляют интерес не только для фундаментальной науки, но и могут иметь важное практическое применение при создании перспективных никель-гидридных аккумуляторов.

**В Заключении** сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы:

1. Активация термического разложения гидрида магния за счёт добавления порошков катализатора с прессованием и без него соответствует установленным ранее механизмам: быстрая десорбция водорода через металлический канал частиц постороннего металла и последующее расширение этого канала.

2. Разработан и апробирован эффективный механический метод одноосного прессования для активации десорбции из гидрида магния. Метод является достаточно простым в применении и сравнимым по эффективности с другими известными механическими методами (помол в шаровой мельнице, холодная ковка и прокатка), температура разложения снижается до 280 °С.

3. В процессе одноосного прессования гидрида магния происходят следующие процессы, которые приводят к активации термодесорбции:

- 1) Раскалывание частиц гидрида магния открывает металлическое ядро, оставшееся при прямом синтезе;
- 2) Образование большого количества дефектов кристаллической структуры, которые могут быть центрами ускоренного формирования зародышей металлической фазы;
- 3) В момент приложения и сброса усилия происходит выделение некоторого количества водорода, результатом которого является появление зародышей металлического магния. При усилии 2400 кг/см<sup>2</sup> количество выделившегося водорода составляет  $1,4 \cdot 10^{-3}$  масс. %.

4. Предложен вероятный механизм термодесорбции водорода из гидрида магния, прессованного с никелевым порошком, который подтверждается валидной математической моделью. Полученные результаты аппроксимации хорошо согласуются с экспериментальными данными.

5. Разработана методика синтеза пленки Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> на поверхности никелевой пластины, окруженной гидридом магния, в атмосфере водорода при давлении, превышающем давление разложения Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>, которая позволила создавать плотные кристаллические пленки толщиной от 0,2 до 4 мкм за счет увеличения времени синтеза от 2 до 32 ч.

6. Описан механизм формирования пленки на границе раздела фаз MgNi<sub>2</sub>-Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>. Лимитирующим фактором является диффузия никеля через тонкий подслоя интерметаллида MgNi<sub>2</sub>. Определена скорость роста толщины пленки 0,13 мкм/ч.

#### **Замечания**

Положительно характеризуя работу Д.И. Ельца, можно высказать, однако, и некоторые замечания:

1. В диссертационной работе для проведения экспериментов по синтезу порошка гидрида магния и последующей термической десорбции из него водорода

используется порошок магния марки МПФ-40 с дисперсностью 50–100 мкм. Дисперсность синтезированного в работе порошка гидрида магния находилась в диапазоне от 5 до 100 мкм (стр. 40, рис.2.5). Не приведено объяснения расхождения в дисперсности исходного и синтезированного порошков. Известно также, что кинетика сорбционно-десорбционных процессов как синтеза, так и разложения гидридов существенно зависит от дисперсности используемого порошка. Однако в работе этот фактор не анализируется.

2. Для практического использования в качестве систем хранения водорода разработанного в диссертационной работе метода активации гидрида магния путём его одноосного прессования важна также последующая эволюция материала после его дегидрирования и возможность проведения с ним последующих циклов сорбции/десорбции. Этот вопрос в работе не рассматривается.
3. На стр. 17 диссертационной работы отмечено, что для практического использования материалов для хранения водорода в транспортных средствах прочность связи металл-водород должна соответствовать энтальпии около 30 кДж/моль. Как известно, энтальпия фазообразования гидрида магния составляет 76 кДж/моль и может быть уменьшена методами его активирования. В работе в составе вспомогательных методик для исследования процесса разложения образцов гидрида магния применена методика дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), позволяющая определять как температуру, так и энтальпию реакции фазового перехода. По полученным в работе по этой методике кривым для образцов гидрида магния, прессованного с разными усилиями (Рис. 3.3, стр. 46), продемонстрировано уменьшение температуры десорбции водорода при увеличении усилия прессования, но изменение энтальпии при этом не проанализировано.
4. В диссертационной работе присутствуют также некоторые мелкие погрешности и неточности:
  - ✓ Стр. 16: в уравнении Вант-Гоффа не обозначены входящие в него параметры,
  - ✓ Стр. 39: утверждение «для образцов  $MgH_x$  получаемых на данной установке  $x \approx 1,80–1,96$ , что приблизительно соответствует 7,5 масс.% содержания

водорода в гидриде» не корректно, так как даже при  $x = 1,96$ . содержание водорода в гидриде  $< 7,5$  масс. %.

✓ Стр. 39: «...в среде инертного газа, обычно азота».

### Заключение

Диссертационная работа Ельца Д.И. «Механизмы активации и кинетика десорбции водорода из гидрида магния» представляет собой законченное научное исследование, выполненное по актуальной тематике на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Достоверность результатов обеспечена набором современных диагностических средств и применением экспериментальных методик с проверкой их достоверности на измерении известных полученных ранее данных. Приведённые выше замечания не влияют на общую положительную оценку работы и носят, скорее, рекомендательный характер. Проведённые автором исследования представляют как научный, так и практический интерес, сделанные им выводы и заключения обоснованы. Диссертационная работа «Механизмы активации и кинетика десорбции водорода из гидрида магния», представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, соответствует требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а соискатель Елец Денис Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

Начальник отделения «Плазменно-пучковые технологии», кандидат технических наук

Подпись Карпова Д.А. заверяю:  
Заместитель генерального директора по термоядерным и магнитным технологиям - директор НТЦ «Синтез»

  
Карпов Д.А.  
  
Ельцев Р.И.

Карпов Дмитрий Алексеевич, начальник отделения «Плазменно-пучковые технологии» НТЦ «Синтез» Акционерного общества «НИИЭФА им. Д.В. Ефремова (АО НИИЭФА)», кандидат технических наук.  
Адрес: 196641, Санкт-Петербург, пос. Металлострой, дорога на Металлострой, дом 3.  
E-mail: [karpovd@sintez.niiefa.spb.su](mailto:karpovd@sintez.niiefa.spb.su)  
Тел.: +7(812) 462-78-22