

Отзыв

**официального оппонента на диссертацию в виде научного доклада
Тарасова Бориса Петровича «Физико-химические основы создания
эффективных водород-аккумулирующих материалов»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальностям 1.4.4. Физическая химия (химические науки) и
1.4.15. Химия твердого тела (химические науки)**

Известные способы накопления, хранения, транспортировки и извлечения молекулярного водорода разделяют по характеру и энергии связи водорода с материалом: 1) отсутствие связи – физические методы – молекулярный газообразный водород при высоких давлениях и молекулярный жидкий водород при низких температурах; 2) слабая связь – физико-химические методы – адсорбированные молекулы водорода на сорбентах с развитой поверхностью; 3) сильная связь – химические методы – атомы или ионы водорода в химически связанном состоянии.

Металлогидридный способ хранения водорода привлекателен из-за высокой плотности водорода (в некоторых гидридах содержание атомов водорода в 1.5–2 раза выше, чем в жидком водороде), широкого интервала рабочих давлений и температур, высокой безопасности в работе. Для поиска и выбора перспективных металлогидридных материалов необходимо изучить и определить: лимитирующие стадии обратимого гидрирования, диаграммы состояния в системе термодинамические параметры сорбции и десорбции водорода, характер влияния примесей в металлических фазах и в водороде, эффекты гистерезиса и деградации, циклическую стабильность при многократных повторениях циклов «гидрирование-дегидрирование», возможность регулирования давления гидридообразования и скоростей потока водорода, способы активации процессов гидрирования, технико-эксплуатационные характеристики согласно требованиям прикладного использования.

Актуальность диссертационной работы заключается в ключевой задаче современной энергетики. На повестке дня фундаментальная и технологическая задача: радикально изменить концепцию мировой углеродной энергетики на альтернативную водородную энергетику с использованием возобновляемых источников энергии. Пути достижения этих целей – это сокращение потребления нефти, газа, угля для минимизации техногенных выбросов CO₂ с интенсивной разработкой, внедрением инновационных энергосберегающих технологий. Водород является универсальным, экологически чистым и эффективным энергоносителем и может стать базовым вариантом изменения транспортной и промышленной энергетики. В настоящее время наблюдается всплеск научно-исследовательских и прикладных работ по водородным технологиям. Поскольку

молекулярный водород проигрывает традиционным углеродным энергоносителям по безопасности хранения и транспортировки, основной задачей водородной энергетики является создание фундаментальных и технологических основ разработки и внедрения систем аккумуляции, хранения и транспортировки водорода. Основными методами промышленного производства водорода являются сухая и паровая конверсия природного газа с получением водородсодержащего синтез-газа, пиролиз тяжелых фракций нефти. Рассматриваются также создание промышленных установок получения водорода электролизом воды с использованием мощностей внепиковых нагрузок ветряных, приливных, атомных и гидроэлектростанций.

Наиболее эффективными преобразователями химической энергии водорода в электрическую являются водород-воздушные топливные элементы (ВТЭ). Однако проблемы безопасности при хранении и транспортировке водорода и создания водород-нейтральных конструкционных материалов (водородное материаловедение) остаются нерешенными из-за высокой химической активности и диффузионной способности водорода.

Научная новизна работы связана с более глубоким пониманием закономерностей в процессах взаимодействия в системах интерметаллид–водород, в фазовых переходах, в структурах металлической и гидридной фаз, в роли примесей в сплаве и в водороде, в явлениях деградации водород-аккумулирующих характеристик при многократном повторении циклов гидрирование-дегидрирование, в создании высокоэффективных катализаторов гидрирования, в формировании композитных материалов, в создании водород-генерирующих материалов на основе магния, в разработке научно-технических решений для создания металлгидридных аккумуляторов и компрессоров водорода многократного действия.

В диссертации представлены разработанные научные подходы к созданию новых водород-аккумулирующих и водород-генерирующих материалов на основе магния, алюминия: металлы, легированные сплавы, интерметаллические соединения (ИМС). Установлены физико-химические характеристики материалов и процессов, протекающих в системах металлическая фаза – водород: лимитирующие стадии, диаграммы состояния, кинетические и термодинамические параметры, структура гидридов, гистерезис и деградация, циклическая стабильность.

Определены фундаментальные корреляции “структура – свойство”. А именно: установлены связи состава и структуры металлов, сплавов, ИМС с условиями обратимого гидрирования/дегидрирования: предложены способы регулирования давления фазообразования гидридов, увеличения емкости по водороду, уменьшения явления гистерезиса для увеличения циклической стабильности, а также улучшения кинетики гидрирования.

Установлены физико-химические основы технологии изготовления устройств на основе разработанных материалов: аккумуляторы водорода многократного действия, химические генераторы-компрессоры водорода, термосорбционные компрессоры водорода, накопители-компрессоры водорода низкого давления, водородная система резервного электропитания, водородная система аккумуляирования электроэнергии.

На основании фундаментальных исследований созданы композитные водородные системы аккумуляции, хранения и получения водорода:

1. Созданы и определены физико-химические параметры новых высокоэффективных водород-аккумулирующих ИМС, способных поглощать и выделять водород при температурах -50 – $+50^{\circ}\text{C}$ и давлениях 0.01 – 100 атм с обратимой емкостью водорода от 1.5 до 2 мас. %. Разработаны композитные водород-аккумулирующие системы с магнием и его сплавами и каталитически активными углеродными (графен, нанотрубки) добавками с увеличением емкости по водороду до 5 – 7 мас. % при температурах 50 – 350°C и давлениях 1 – 50 атм.

2. Созданы металлгидридные сорбционные компрессоры водорода, поглощающие водород из электролизного генератора при температуре 15 – 20°C и давлении 2 – 6 атм и выделяющие высокочистый водород при 150°C под давлением 150 – 160 атм.

Научная новизна работы также заключается в конструировании реакторов, оптимизации и масштабирования процессов работы металлгидридных систем хранения и компримирования водорода.

Практическая значимость работы заключается в разработке и создании комплекса устройств, основанных на металлгидридных технологиях: низкотемпературные и высокотемпературные металлгидридные системы хранения водорода многократного действия; термосорбционные и химические компрессоры водорода, интегрированная система «высокотемпературный электролизер – генератор водорода, металлгидридный накопитель водорода с поршневым компрессором»; водородная система аккумуляирования электроэнергии в составе: солнечный электрогенератор – электролизный генератор водорода – металлгидридный аккумулятор водорода – водород-воздушный топливный элемент. Следует отметить, что ряд технических решений защищен 20 патентами на изобретение или полезную модель (за последние 10 лет – 11 патентами), награждены золотыми и серебряными медалями международных салонов и выставок.

Практическая значимость работы, как известно, определяется как объектами исследования, так и методологией. В ходе работы были разработаны специальные режимы приготовления и отжига сплавов, усовершенствованы дуговой, индукционный и механохимический методы их получения. Также усовершенствованы методы структурной модификации сплавов при плавке и

отжиге, легирование специальными лигатурами; поверхностная модификация порошков: специальные покрытия, обработка активными газами, в т.ч. механохимическая обработка в водородной и водород-аммиачной среде. Оработаны методики создания различных композитов, в т.ч. покрытием частиц порошков металл-графеновой оболочкой.

Достоверность и значимость диссертации Тарасова Б.П. определяют впечатляющие наукометрические показатели. За последние 10 лет опубликованы 61 статья в журналах ВАК категории К1 (49) и К2 (12), 5 глав в коллективных монографиях, 1 Учебное пособие, получены 11 патентов. Результаты работы также апробировались в виде пленарных и приглашенных докладов на всероссийских и международных конференциях. Высокое качество результатов диссертационной работы подтверждается публикациями в высокорейтинговых научных журналах квартиля Q1: Journal of Energy Storage, Journal of Alloys and Compounds, International Journal of Hydrogen Energy, Journal of Physics: Energy, Materials and Design, Acta Materialia, Electrochimica Acta.

Следует отметить и образовательную значимость данной работы. По результатам и материалам созданы и многократно апробированы программы и спецкурсы для студентов, бакалавров, магистрантов и аспирантов ФИЦ ПХФ и МХ РАН, ФФФХИ МГУ имени М.В. Ломоносова, МФТИ, а также Вятского государственного университета.

Представленная диссертационная работа в виде научного доклада является полностью завершенным научным исследованием. Она состоит из введения, основного содержания с девятью разделами, основных результатов и выводов, списка публикаций автора по теме диссертации и списка публикаций за последние 10 лет. Диссертационная работа представляет актуальные, новые, достоверные и обоснованные результаты, обладающие несомненной теоретической и практической значимостью.

При прочтении диссертационной работы возникли следующие **вопросы и замечания:**

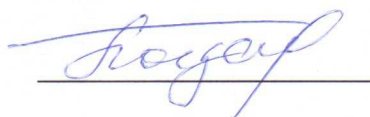
1. В исследовании физико-химических свойств металлгидридных систем кроме термодинамических характеристик важную роль играют динамические и кинетические особенности. Какие лимитирующие стадии сорбции/десорбции водорода можно выделить в исследованных системах металлическая фаза - водород.
2. Отсутствует подытоживающий материал, заключение по исследованным в работе металлам, сплавам, ИМС и гидридам на их основе с физико-химическими и операционными характеристиками.
3. Отсутствует необходимый для комфортного ознакомления с работой глоссарий. В работе графический и иллюстрационный материал представлен в невысоком разрешении. Подписи к рисункам, диаграммам не всегда детально

информативны по фактуре. Имеется ряд редакционных погрешностей в работе. Отмеченные замечания и вопросы не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертация в виде научного доклада полностью соответствует паспортам специальностей 1.4.4. Физическая химия (химические науки) и 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки).

По объему выполненных исследований, своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. №335) и пп. 2.1-2.5 «Положения о порядке присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Автор диссертации, Тарасов Борис Петрович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям 1.4.4. Физическая химия (химические науки) и 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки).

Официальный оппонент:

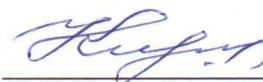
доктор химических наук,
заведующий Лабораторией гетерогенного
катализа и процессов в сверхкритических средах,
ведущий научный сотрудник
Института органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук (ИОХ РАН)
Богдан Виктор Игнатьевич



02.12.2024

Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук (ИОХ РАН)
119991, РФ, г. Москва, Ленинский просп., 47
тел. +7(499) 135-64-26,
e-mail: bogdan@ioc.ac.ru

Подпись Богдана В.И. заверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



Коршевец И.К.

**Сведения об официальном оппоненте
по диссертации в виде научного доклада Тарасова Бориса Петровича
«Физико-химические основы создания эффективных водород-
аккумулирующих материалов», представленную на соискание ученой
степени доктора химических наук по специальностям**

1.4.4. Физическая химия (химические науки) и

1.4.15. Химия твердого тела (химические науки)

Фамилия Имя Отчество	Богдан Виктор Игнатьевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	1.4.14 – Кинетика и катализ (химические науки)
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)
Занимаемая должность	Заведующий лабораторией, ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, РФ, г. Москва, Ленинский просп., 47
Телефон	+7(499) 135-64-26
Адрес электронной почты	bogdan@ioc.ac.ru

Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации
в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15
публикаций)

1. V. I. Bogdan, Y. A. Pokusaeva, A. E. Koklin, S. V. Savilov, S. A. Chernyak, V. V. Lunin, L. M. Kustov. Carbon Dioxide Reduction with Hydrogen on Carbon-Nanotube-Supported Catalysts under Supercritical Conditions, *Energy Technology*, 2019, 7(9). <https://doi.org/10.1002/ente.201900174>
2. Л.М. Кустов, А.Н. Каленчук, В.И. Богдан. Системы аккумуляции, хранения и выделения водорода. *Успехи химии*, 2020, 89 (9) сс. 897-916.
L M Kustov, A N Kalenchuk, V I Bogdan, "Systems for accumulation, storage and release of hydrogen, *Russian Chemical Review*, 2020, 89 (9), 897–916. <https://doi.org/10.1070/RCR4940>
3. Bogdan V.I., Koklin A.E., Kalenchuk A.N., Kustov L.M. Hydrogenation of acetylene into ethane–ethene mixtures over modified Pd–alumina catalysts, *Mendeleev Communications*, 2020, 30 (3), pp. 462-464. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.07.018>
4. Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M. Influence of steric factors on reversible reactions of hydrogenation-dehydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons on a Pt/C catalyst in hydrogen storage systems, *Fuel*, 2020, 280, (15), [118625]. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118625>
5. Алексеев Е.С., Алентьев А.Ю., Белова А.С., Богдан В.И., и др. Сверхкритические флюиды в химии, *Успехи химии*, 2020, 89, (12), с. 1337–1427.
E S Alekseev, A Yu Alentiev, A S Belova, V I Bogdan, etc. Supercritical fluids in chemistry, *Russian Chemical Review*, 2020, 89, 12, p.1337-1427. <https://doi.org/10.1070/RCR4932>
6. Chernyak S.A., Ivanov A.S., Stolbov D.N., Maksimov S.V., Maslakov K.I., Chernavskii P.A., Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Bogdan V.I., Savilov S.V. Sintered Fe/CNT framework catalysts for CO₂ hydrogenation into hydrocarbons, *Carbon*, 2020, 168, pp. 475-484. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.067>
7. Bogdan V.I., Koklin A.E., Bogdan T.V., Mishanin I.I., Kalenchuk A.N., Laptinskaya T.V., Kustov L.M. Hydrogen generation by gasification of phenol and alcohols in supercritical water, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45, (55) pp. 30178-30187. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.086>
8. Bogdan V.I., Koklin A.E., Kalenchuk A.N., Maschenko N.V., Bogdan T.V., Kustov L.M. Production of hydrogen by supercritical water reforming of O-containing organic components of plant raw materials. *Biomass and Bioenergy*, 2020, 143, 105849. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105849>
9. Bogdan V.I., Kalenchuk A.N., Chernavsky P.A., Bogdan T.V., Mishanin I.I.,

Kustov L.M. Synergistic effect of metal components of the low-loaded Pt-Ni-Cr/C catalyst in the bicyclohexyl dehydrogenation reaction. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, V.46, 27, P.14532-14539.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.208>

10. Tatiana V. Bogdan, Alexander N. Kalenchuk, Leonid M. Kustov, Viktor I. Bogdan. The formation of active phases in Pt-containing catalysts for bicyclohexyl dehydrogenation in hydrogen storage. Phys. Chem. Chem. Phys., 2023, 25, 690-699.
<https://doi.org/10.1039/D2CP04457A>

11. Tatiana V. Bogdan, Aleksey E. Koklin, Igor I. Mishanin, Petr A. Chernavsky, Denis A. Pankratov, Ok-sun A. Kim, and Viktor Bogdan. CO₂ Hydrogenation on Carbides Formed in situ on Carbon-Supported Iron-Based Catalysts in High-Density Supercritical Medium. ChemPlusChem, 2024, e202400327.
<https://doi.org/10.1002/cplu.202400327>

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
заведующий Лабораторией гетерогенного
катализа и процессов в сверхкритических средах,
ведущий научный сотрудник

Института органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук (ИОХ РАН)



Богдан Виктор Игнатьевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского

Российской академии наук (ИОХ РАН)

119991, РФ, г. Москва, Ленинский просп., 47

тел. +7(499) 135-64-26,

e-mail: bogdan@ioc.ac.ru

02.12.2024

Подпись Богдана В.И. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



Коршевец И.К.