

ОТЗЫВ

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)

Проблема разработки эффективных и безопасных накопителей водорода стоит перед учеными несколько десятилетий. За последнее время разработано достаточно много технологий хранения и транспортировки водорода. Наибольшее распространение получили системы хранения в резервуарах высокого давления, в виде гидридов, в микросферах, капиллярных структурах и т.д. Все технологии имеют преимущества и недостатки. Наиболее удобным и безопасным способом видится хранение водорода в составе гидридов. Основными факторами, замедляющими повсеместное внедрение систем на основе гидридообразующих сплавов, являются недостаточная емкость, а также нуждающиеся в улучшении кинетические и термодинамические характеристики. Кроме этого, большую роль играет скорость диффузии водорода в структуре аккумулирующего материала. Разработка подходов к созданию новых и улучшению физико-химических и эксплуатационных свойств зарекомендовавших себя накопителей водорода, создание технологий очистки и компримирования водорода, разработка новых технических решений и создание устройств для расширения применения водорода в технике – это комплекс актуальных и значимых научных задач, которые решались в настоящей диссертационной работе.

Доклад по диссертации изложен на 125 страницах текста, состоит из введения, 9 глав, выводов и заключения, включает 80 рисунков, 13 таблиц, библиографический список из 165 наименований. В список работ диссертанта включены 61 опубликованная за последние 10 лет статья, 11 патентов, 5 глав из монографий и учебное пособие.

Введение посвящено обоснованию актуальности исследования для России и мира, обозначены проблемы и основные направления развития водородных технологий, касающиеся темы исследования. Ясно сформулированные цели и задачи работы, новизна, теоретическая, практическая и учебно-образовательная значимость, методология, а также положения, выносимые на защиту, соответствуют принятому уровню для докторской диссертации.

Первая глава посвящена описанию различных типов водород-аккумулирующих и водород-генерирующих материалов. Рассмотрены основные типы металлов и соединений, привлекающие интерес исследователей, их функциональные характеристики.

Далее в двух главах разбираются основные особенности и оригинальные результаты исследований различных типов интерметаллических соединений: АВ₅ –

2 глава, АВ₃ – 3 глава. Описаны результаты исследований взаимодействия с водородом соединений лантана, церия и мишметалла с никелем, влияние широкой гаммы легирующих элементов на параметры гидрирования-дегидрирования соединений. Надо отметить, что результатов много, главы охватывают значительную долю экспериментов по этим соединениям.

В четвертой главе приведены результаты исследования водород-аккумулирующих свойств интерметаллидов на основе TiFe. В силу термобарических условий гидрирования и дегидрирования, довольно приличной емкости и относительной дешевизне это соединение привлекает многих исследователей для поиска подходящих технологий. Исследуются возможности получения интерметаллидных накопителей, формирования заданной структуры, тонкой корректировки состава путем легирования, влияние примесей кислорода на скорость деградации водородной емкости. Предложены подходы для повышения водород-аккумулирующих характеристик интерметаллида TiFe и композитов на его основе, указывается на перспективность организации производства этих материалов в России.

Пятая глава посвящена одному из самых емких классов аккумуляторов водорода – магнию и его сплавам. Рассматриваются вопросы влияния легирования, наноструктурирования, механохимической обработки в водороде, использования катализаторов для активации и облегчения процесса гидрирования.

В шестой главе представлен большой блок результатов по применению углеродных наноматериалов для водородных технологий. Разработаны методы получения фуллеренов и фуллеритов, нанотрубок, нановолокон. Получены графеноподобные структуры и катализаторы на их основе. На основе проведенных исследований сделан вывод о нецелесообразности использования углеродных наноструктур для хранения водорода. Наблюдавшийся в мире информационный бум о перспективности углеродных нанотрубок для сорбции водорода не подтвердился экспериментально. А вот в качестве катализаторов гидрирования такие материалы могут найти применение.

В седьмой главе описаны результаты исследования водород-аккумулирующих композитных материалов Mg с углеродными наноструктурами. Уделено основное внимание методам улучшения кинетических характеристик процессов взаимодействия магния с водородом.

Направление исследований по разработке водород-генерирующих материалов и источников водорода термолизного и гидролизного типов описано в восьмой главе. Представлены результаты синтеза соединений AlH₃, MgH₂ и др., влияния разных факторов, добавок и обработок на скорость генерирования водорода при нагреве и взаимодействии с водой, предложены практически важные композиции и методы их получения.

В девятой главе представлены итоги практической реализации разработок диссертации в различных типах устройств. Продемонстрирована работоспособность этих устройств, список их впечатляет:

- аккумуляторы водорода многократного действия;
- высокотемпературные аккумуляторы водорода со сплавами магния;
- химический генератор-компрессор водорода на основе MgH_2 ;
- металлгидридные термосорбционные компрессоры;
- металлгидридный накопитель-компрессор водорода;
- система резервного электропитания с металлгидридной системой хранения водорода;
- водородная система аккумулирования энергии.

Такая широкая гамма устройств свидетельствует о высокой результативности и **практической значимости** исследований, что безусловно является большим достоинством диссертационной работы. Технические решения диссертации защищены 20 патентами.

Достоверность результатов и выводов обеспечивается большим массивом данных экспериментальных исследований и испытаний, полученных с использованием современных методов. Полученные результаты положены в основу статей в рецензируемых журналах, а также включены в отчеты по проектам, представлены и обсуждены на российских и международных конференциях. Достоверность подтверждается также практическим опробованием научных и технических результатов.

По результатам диссертационной работы опубликовано 165 статей в рецензируемых журналах, в т.ч. 61 за последние 10 лет, входящих в перечень ВАК и Scopus. Также представительным является опыт участия и организации конференций по теме исследования.

Поскольку работа представляется как доклад, результирующий итоги значительного пласта деятельности диссертанта, нельзя не отметить ее учебно-образовательную значимость. Разработаны и реализуются рабочие программы подготовки студентов на базе ФИЦ ПХФ и МХ РАН, ФФФХИ МГУ им. М.В. Ломоносова, МФТИ, ВШЭ и Вятского государственного университета, подготовлено и издано Учебное пособие: Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. «Водородные и металлгидридные энерготехнологии», 2024, 250 стр.

Замечания по работе.

Замечания относятся к опубликованному тексту диссертации. Поскольку она оформлена как доклад, замечания скорее носят характер пожеланий:

1. Структурно хотелось бы видеть более систематическое описание термодинамических движущих сил процессов гидрирования и дегидрирования, сопоставление этих данных со стабильностью интерметаллидов, которые давали бы представление о термобарических условиях и возможности многократной реализации циклов аккумулирования водорода. Хотя, конечно, эти данные приведены в отдельных разделах, посвященных разным структурным типам интерметаллидов.

2. Подобное обобщение было бы полезно при анализе методов улучшения кинетики гидрирования. Этому посвящается значительная часть работы, говорится о катализе процесса гидрирования (стр.58, 68-76), при гидрировании эвтектического сплава Mg-La-Ni – о «канале доставки водорода» (стр.51). Какие факторы должны соблюдаться для облегчения гидрирования сплава, и какие из них являются основными для каждого из предложенных способов «катализа»: энергия взаимодействия с водородом; структурные особенности, обеспечивающие диссоциацию молекул водорода; скорость диффузии водорода и отсутствие барьеров для проникновения атомов водорода на более энергетически выгодные позиции в структуре; или что-то еще?

3. Производство и использование водорода в мире неуклонно растет. Возникает очень много дискуссий по переводу многих технологий на водородные рельсы (металлургия, газотранспортная сеть, ...). Далеко не всем известно, что существующие конструкционные материалы редко могут сохранять свои свойства при работе с водородом, например, стали подвержены водородному охрупчиванию. В докладе по диссертации не отмечена важность водородной стойкости при выборе материалов для водородной техники, опыт диссертанта, уделявшего данному вопросу много внимания при изготовлении таких устройств, был бы безусловно полезен в обобщающем труде.

Сделанные замечания не затрагивают основную суть работы и не ставят под сомнение достоверность и научную ценность ее результатов и выводов.

Заключение.

Диссертационная работа Б.П. Тарасова «Физико-химические основы создания эффективных водород-аккумулирующих материалов» является обобщением цикла работ в области создания научных основ и технологических заделов в области получения, накопления и использования водорода в качестве важнейшего энергетического и технологического ресурса экономики. Положения диссертации, цели, задачи и выводы являются значимыми, полностью достигнутыми и доказанными. Научная новизна и практическая полезность подтверждены экспериментальными результатами.

Значимость работ Б.П. Тарасова в области водородных технологий подтверждается также высокой публикационной активностью, организацией ряда конференций по водородной тематике, руководством защитившимися кандидатами наук и студенческими выпускными работами. Б.П. Тарасов являлся руководителем и исполнителем ряда приоритетных научных исследований в области представленной диссертации, включая Мегагрант Министерства науки и высшего образования РФ.

Диссертационная работа Б.П. Тарасова по своему теоретическому, научно-методическому и экспериментальному уровню, объему работы, актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов соответствует

требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук. Автор диссертации Тарасов Борис Петрович заслуживает присуждения ему 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:

Директор Института новых материалов и нанотехнологий НИТУ «МИСИС»,
доктор физико-математических наук

Калошкин Сергей Дмитриевич

27 ноября 2024 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Адрес: Ленинский проспект, д. 4, 119049, г. Москва

Телефон (рабочий): +7 495 638-44-22

Адрес электронной почты: kaloshkin@misis.ru

Подпись Калошкина Сергея Дмитриевича удостоверяю:

ПОДПИСЬ _____ ЗАВЕРЯЮ
Проректор по безопасности
и общим вопросам
НИТУ МИСИС _____ И.М. Исаев

Сведения об официальном оппоненте по диссертационной работе Тарасова Бориса Петровича «Физико-химические основы создания эффективных водород-аккумулирующих материалов», представленную в виде научного доклада 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)

ФИО (полностью)	Калошкин Сергей Дмитриевич
Ученая степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена диссертация)	Доктор физико-математических наук, специальность – 01.04.07 – Физика твердого тела
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Должность	Директор института
Ученое звание (по кафедре, специальности)	нет
Место работы:	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр.1 www.misis.ru kancela@misis.ru
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Наименование подразделения	Институт новых материалов
Основные публикации в области диссертационного исследования (для членов, представляющих физико-математические и химические науки: не менее 11 научных статей за последние 5 лет, из которых не менее 3-х в Scopus/WoS):	
<ol style="list-style-type: none"> 1. Korol, A., Zadorozhnyy, V., Zadorozhnyy, M., Bazlov, A., Berdonosova, E., Serov, M., Stepashkin, A., Zheleznyi, M., Novikov, A., Kaloshkin, S., Klyamkin, S., Savvotin, I. Production of multi-principal-component alloys by pendent-drop melt extraction (2024) International Journal of Hydrogen Energy, 54, pp. 161-175. 2. Dayyoub, T., Kolesnikov, E., Filippova, O.V., Kaloshkin, S.D., Telyshev, D.V., Maksimkin, A.V. The Influences of Chemical Modifications on the Structural, Mechanical, Tribological and Adhesive Properties of Oriented UHMWPE Films (2024) Journal of Composites Science, 8 (1), статья № 36 3. Zhukova, V., García-Gómez, A., Gonzalez, A., Churyukanova, M., Kaloshkin, S., Corte-Leon, P., Ipatov, M., Olivera, J., Zhukov, A. The Magnetostriction of Amorphous Magnetic Microwires: The Role of the Local Atomic Environment and Internal Stresses Relaxation (2023) Magnetochemistry, 9 (10), статья № 222 4. Zhukova, V., Churyukanova, M., Kaloshkin, S., Corte-Leon, P., Ipatov, M., Zhukov, A. Magnetostriction of amorphous Co-based and Fe-Ni-based magnetic microwires: Effect of stresses and annealing (2023) Journal of Alloys and Compounds, 954, статья № 170122 5. Dayyoub, T., Maksimkin, A., Olifirov, L.K., Chukov, D., Kolesnikov, E., Kaloshkin, S.D., Telyshev, D.V. Structural, Mechanical, and Tribological Properties of Oriented Ultra-High 	

Molecular Weight Polyethylene/Graphene Nanoplates/Polyaniline Films (2023) *Polymers*, 15 (3), статья № 758

6. Zhukova, V., Churyukanova, M., Kaloshkin, S., Corte-Leon, P., Ipatov, M., Zhukov, A. Effect of Applied Stress on Magnetostriction of Amorphous Magnetic Microwires (2023) 2023 IEEE International Magnetic Conference - Short Papers, INTERMAG Short Papers 2023 – Proceedings

7. Lakshmi, R., Choudhary, R., Senatov, F., Kaloshkin, S., Kothandam, S., Ponnamma, D., Sadasivuni, K.K., Swamiappan, S. Fabrication and bioactivity studies of wollastonite/polycaprolactone composites (2023) *International Journal of Nano and Biomaterials*, 10 (2), pp. 86-99

8. Sarac, B., Kvaratskheliya, A., Zadorozhnyy, V., Ivanov, Y.P., Klyamkin, S., Xi, L., Berdonosova, E., Kaloshkin, S., Zadorozhnyy, M., Eckert, J. Transformation of amorphous passive oxide film on Zr₆₅Cu_{17.5}Ni₁₀Al_{7.5} metallic glass ribbons (2022) *Journal of Alloys and Compounds*, 929, статья № 167265

9. Zadorozhnyy, V., Tomilin, I., Berdonosova, E., Gammer, C., Zadorozhnyy, M., Savvotin, I., Shchetinin, I., Zheleznyi, M., Novikov, A., Bazlov, A., Serov, M., Milovzorov, G., Korol, A., Kato, H., Eckert, J., Kaloshkin, S., Klyamkin, S. Composition design, synthesis and hydrogen storage ability of multi-principal-component alloy TiVZrNbTa (2022) *Journal of Alloys and Compounds*, 901, статья № 163638

10. Vijayakumar, N., Bulygina, I., Lvov, V., Choudhary, R., Venkatraman, S.K., Senatov, F., Kaloshkin, S., Swamiappan, S. Effect of Formulation on the Release Kinetics of the Antibiotics from Biocompatible Ceramics (2022) *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, 36 (Special Issue 1), pp. 11-17.

11. Sarac, B., Zadorozhnyy, V., Ivanov, Y.P., Spieckermann, F., Klyamkin, S., Berdonosova, E., Serov, M., Kaloshkin, S., Greer, A.L., Sarac, A.S., Eckert, J. Transition metal-based high entropy alloy microfiber electrodes: Corrosion behavior and hydrogen activity (2021) *Corrosion Science*, 193, статья № 109880

12. Sharma, A., Zadorozhnyy, M., Stepashkin, A., Kvaratskheliya, A., Korol, A., Moskovskikh, D., Kaloshkin, S., Zadorozhnyy, V. Investigation of thermophysical properties of Zr-based metallic glass-polymer composite (2021) *Metals*, 11 (9), статья № 1412

13. Gudoshnikov, S.A., Odintsov, V.I., Liubimov, B.Y., Menshov, S.A., Churukanova, M.N., Kaloshkin, S.D., Elmanov, G.N. Method for evaluating the temperature of amorphous ferromagnetic microwires under Joule heating (2021) *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, 182, статья № 109783

14. Zadorozhnyy, V., Soprunyuk, V., Klyamkin, S., Zadorozhnyy, M., Berdonosova, E., Savvotin, I., Stepashkin, A., Korol, A., Kvaratskheliya, A., Semenov, D., Eckert, J., Kaloshkin, S.D. Mechanical spectroscopy of metal/polymer composite membranes for hydrogen separation (2021) *Journal of Alloys and Compounds*, 866, статья № 159014

15. Statnik, E.S., Ignatyev, S.D., Stepashkin, A.A., Salimon, A.I., Chukov, D., Kaloshkin, S.D., Korsunsky, A.M. The analysis of micro-scale deformation and fracture of carbonized elastomer-based composites by in situ SEM (2021) *Molecules*, 26 (3), статья № 587

Телефон	+7 495 638-44-22
Адрес электронной почты	kaloshkin@misis.ru

ПОДПИСЬ
27 ноября 2024 г.
ПОДПИСЬ
Проректор
и общий
НИТУ М
М.И.Исаев