

## 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)

Причинами повышения интереса к водородной являются необходимость реализации требований Парижского соглашения по сокращению выброса диоксида углерода в атмосферу, стремление стран-импортеров углеводородов снизить зависимость от зарубежных поставщиков и связанное с этим интенсивное внедрение возобновляемых источников энергии в производственные и бытовые процессы. При проведении «жесткой» климатической политики годовое потребление водорода в мире к 2050 году может возрасти в 6 раз, в основном за счет производства водорода электролизом воды с использованием возобновляемых источников энергии. Одной из основных проблем, препятствующих широкому внедрению водородных технологий, является обеспечение безопасности при хранении и транспортировке водорода. И с этой точки зрения огромные преимущества сулит использование металлгидридных и углеродных материалов для хранения и транспортировки водорода. Поэтому диссертация Тарасова Б.П. «Физико-химические основы создания эффективных водород-аккумулирующих материалов», несомненно является **актуальной и имеет отчетливо выраженную практическую направленность.**

**Теоретическая значимость и новизна научной работы** заключаются в разработке физико-химических основ создания водород-аккумулирующих композитных материалов и технологии металлгидридных аккумуляторов и компрессоров водорода, в установлении закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных материалов, связи реакционной способности со строением и условиями протекания реакций гидрирования.

**Практическая значимость** работы заключается в разработке и изготовлении целого ряда устройств для водородных и металлгидридных технологий, включая аккумуляторы водорода, термосорбционные и химические компрессоры водорода, водородные системы резервного электропитания и аккумуляирования электроэнергии.

Диссертация Тарасова Б.П. по научному докладу построена в соответствии с требованиями: изложена на 125 страницах текста, состоит из введения, 9 разделов,

выводов и заключения, включает 80 рисунков, 13 таблиц, списков публикаций из 165 наименований за все время работы, 61 статьи, 11 патентов и 5 глав в монографиях за последние 10 лет.

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цели и задачи работы, приведена методология исследований, представлены выносимые на защиту положения.

В девяти разделах приведены результаты комплексных физико-химических исследований водород-аккумулирующих материалов и характеристики изготовленных металлгидридных устройств для различных применений.

Проведенные работы по легированию сплавов и интерметаллидов, модификации поверхности порошков, механохимической обработке в водородной среде, формированию композитов с каталитическими и теплопроводящими добавками позволили разработать научные подходы к созданию новых водород-аккумулирующих и водород-генерирующих материалов.

Исследование процессов, протекающих в системах металлическая фаза – водород, позволило установить лимитирующие стадии, закономерности в изотермах «давление водорода – состав гидридной фазы», выявить кинетические и термодинамические особенности, определить структуры гидридных фаз, понять причины гистерезиса в процессах интеркаляции и деинтеркаляции водорода и деградации используемых материалов во времени.

Установленные физико-химические закономерности и выявленные связи состава и структуры сплавов и интерметаллидов с условиями обратимого гидрирования позволили Тарасову Б.П. предложить способы регулирования давления фазообразования, повышения водородоемкости, уменьшения гистерезиса, увеличения скорости гидрирования и циклической стабильности.

Интересные результаты получены при исследовании известного интерметаллического соединения TiFe: установлены причины невоспроизводимости водород-аккумулирующих характеристик и их деградации при повторении циклов сорбция-десорбция водорода. Предложены оригинальные подходы к улучшению сорбции водорода сплавами на основе TiFe: допирование металлическими добавками, введение раскислителей на основе РЗМ, модификация поверхности сплавов TiFe частицами металлов-катализаторов диссоциации H<sub>2</sub>, создание композитов из порошков TiFe с гидридообразующими металлами и интерметаллидами, формирование композитов из частиц TiFe, покрытых металл-

углеродными слоями. Отдельное внимание уделено процессам активации полученных сплавов для ускорения процессов аккумуляции и выхода водорода.

Методами равноканального углового прессования, сверхбыстрого охлаждения сплавов и механохимическим синтезом из гидридов получены наноструктурированные магниевые сплавы и установлены закономерности их обратимого гидрирования. Полученные сплавы и их композиты использованы для изготовления прототипа высокотемпературного аккумулятора водорода.

Большое внимание в диссертации уделено различным типам углеродных наноматериалов — фуллеренам, углеродным нанотрубкам, нановолокнам и графеноподобным структурам: подробно описаны методики их синтеза и создания на их основе катализаторов для процессов гидрирования и топливных элементов за счет нанесения металлов на их поверхность.

Механохимической обработкой в водородной среде смесей гидридообразующих порошков металлов с металл-углеродными катализаторами сформированы композитные водород-аккумулирующие материалы. Установлено, что такие материалы обладают повышенными скоростями гидрирования и дегидрирования из-за синергетического эффекта: металлы активируют процесс диссоциации молекул водорода, а углеродные наноструктуры ускоряют теплообменные процессы.

Показано, что композиты гидрида магния с Ni-графеновой добавкой можно использовать для получения водорода термолитическим и гидролитическим методами. Разработана система получения компримированного водорода до давления 100 атм.

Особенно приятное впечатление оставляет раздел, посвященный практическому использованию полученных материалов. На их основе изготовлены устройства для хранения, компримирования и генерирования водорода, показаны перспективы их использования. Создан прототип автономной энергоустановки с металлгидридной системой хранения водорода и блоком низкотемпературных топливных элементов. Показана перспективность системы аккумуляции солнечной электроэнергии с использованием водорода в качестве энергоносителя: при избытке генерирующей солнечными панелями электроэнергии днем электролизом воды вырабатывается водород, который накапливается и хранится в металлгидридном аккумуляторе, а ночью электроэнергия вырабатывается окислением выделяющегося из аккумулятора водорода в топливном элементе.

В разделе «Результаты и выводы» представлены установленные закономерности, разработанные способы улучшения, оптимальные методики

синтеза гидридных, углеродных и композитных материалов, разработанные высокоэффективные водород-аккумулирующие материалы и созданные прототипы устройств для хранения, генерирования и компримирования водорода.

В Заключении обоснованы научная и практическая новизна, достоверность, значимость, перспективы применения и соответствие работы паспорту специальности.

Достоверность научных результатов подтверждаются публикациями в высокорейтинговых научных журналах (более 200 статей) и их высокой цитируемостью (более 13 ссылок на 1 статью). Разработки защищены 20 патентами РФ и отмечены медалями международных салонов.

Учебно-образовательная значимость работы заключается в разработке и реализации специальных программ и Учебного пособия для подготовки студентов и аспирантов в области водородных и металлгидридных технологий.

Результаты работ соответствуют Паспортам научной специальности:

- 1.4.4. «Физическая химия (химические науки)» по направлениям: п.9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции, п.12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

- 1.4.15. «Химия твердого тела (химические науки)» по направлениям: п.1. Разработка и создание методов синтеза ..., п.7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» ..., п.8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические свойства твердофазных соединений и материалов.

**Список работ по теме диссертации** содержит 165 наименований, в том числе за последние 10 лет – 61 статья в журналах Списка ВАК категорий К1 (49) и К2 (12), включая 21 статью в журналах первого и второго квартиля, 11 патентов, 5 глав в книгах, 1 Учебное пособие.

Вместе с тем при прочтении работы возникает ряд **замечаний**:

1. В диссертации описан ряд материалов, некоторые из которых лучше было бы опустить. Чужеродным элементом в автореферате является подробно описанный синтез углеродных наноструктур, поглощение водорода которыми описано крайне скупо и только для фуллеренов. Они применяются автором в основном в

катализаторах и как добавки к гидридам магния для предотвращения агломерации. Но, по сути, они лишь разбивают описание использования магниевых структур.

2. Вместе с тем автор мало внимания уделяет пониманию некоторых закономерностей. Например, им обнаружена большая стабильность церийсодержащих сплавов при циклировании. Однако объяснение этого факта ограничено фразой «Большая устойчивость интерметаллида  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$  к деградации по сравнению с  $\text{LaNi}_5$  может быть связана с большей стабильностью церийсодержащего интерметаллида» (стр.35). На стр. 35 и 42 автор пишет об особом интересе к интерметаллидам типа  $\text{LaNi}_5$  и  $\text{CeCo}_3$ , вызванный возможностью их использования для очистки и выделения водорода. Однако возможность очистки никак не комментируется. Из приведенных данных следует лишь, что целый ряд примесей, от которых и следует очищать водород, дезактивируют сплав. Целесообразность такой очистки сомнительна.

На рисунке 9 приведены типичные дифрактограммы  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5\text{H}_{6.4}$  и  $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5\text{H}_{6.0}$ . Авторы никак не комментируют причины столь высокого уровня шумов для материала со столь тяжелыми атомами, коль скоро по сведениям авторов размер частиц сплава составляет порядка сотни микроны (см. рис.14).

3. Ряд рисунков в реферате низкого качества, поскольку они заимствованы из оригинальных статей, а часть из них приведены на английском языке. Понять некоторые рисунки трудно. Например, на рисунке 41 приведено «Влияние никеля на гидрирование при  $350^\circ\text{C}$  и 20 атм  $\text{H}_2$  и дегидрирование при  $350^\circ\text{C}$  и 1 атм  $\text{H}_2$ ». Отсутствие подписи на оси ОХ (видимо это – время) и отрицательные значения процентного содержания водорода на оси ОУ делает его непонятным. Пояснения в тексте также отсутствуют. А смысл рисунка немаловажен, поскольку только он мог бы пролить свет на сделанный вывод о перспективности сплавов магния для аккумулялирования водорода. В отличие от других материалов гистерезис для них представляется очень значимым. Странно было бы полагать, что использование механохимического помола для внедрения водорода конкурентоспособно в производстве.

4. Есть ряд более мелких замечаний. Так автор пишет, что «...путем замены части лантана в  $\text{LaNi}_5$  мишметаллом можно увеличить равновесное давление гидридообразования при  $20^\circ\text{C}$  от 1.2 до 35–40 атм. (стр.27)». Этот же термин используется на стр. 53. Большинство химиков этого термина не знает. Согласно металлургическому словарю, это – смесь продуктов восстановления редкоземельных металлов (Ce 52; La 24; Nd 18; Pr 5; Sn 1; Fe до 2). Странно обозначать его символом Мm в химических формулах.

5. Чем обусловлен предел содержания водорода в  $\text{TiFeH}_2$ , которое составляет 1.91 мас. % и не является ли это ошибкой, если потом автор описывает его как  $\gamma\text{-TiFeH}_{1.9}$ ? Это содержание соответствует составу  $\text{TiFeH}_{2.025}$ .

Автор пишет, что «сплав  $\text{TiFe}^*$  содержит 85–90 мас. % фазы  $\text{TiFe}$  и до 5 мас. %  $\alpha\text{-Fe}$ , интерметаллида  $\text{TiFe}_2$  и фазы  $\eta\text{-Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{1-x}$ ». Не означает ли это, что ему просто не удалось получить индивидуальный материал? Почему не предпринимались попытки получения чистой фазы, емкость которой была бы на 10–15% выше?

Однако отмеченные замечания не уменьшают положительное впечатление о научной значимости, достоверности, практической значимости работы, которая описывает очень большой объем выполненных исследований. Нельзя не отметить того, что Тарасов Б.П. является одним из самых значимых в России исследователем в области хранения водорода, которая является весьма значимой и востребованной. Работы Бориса Петровича востребованы и хорошо цитируются.

Выносимые на защиту Тарасовым Б.П. положения диссертации значимы и обоснованы. Установленные физико-химические закономерности вносят определенный научный вклад в современную физическую химию водород-аккумулирующих материалов и химию твердофазных металлгидридных и углеродных материалов. Разработанные металлгидридные аккумуляторы и компрессоры водорода, водородные системы резервного электропитания и аккумуляирования электроэнергии вносят значимый вклад в область водородных технологий. Реализованные учебные программы и изданное Учебное пособие полезны для подготовки студентов и аспирантов по специальностям «Водородная энергетика» и «Водородное материаловедение».

Диссертация в виде научного доклада Тарасова Б.П. «Физико-химические основы создания эффективных водород-аккумулирующих материалов» является законченным научным исследованием, обобщающим большой цикл работ в области разработки водород-аккумулирующих материалов. Она в полной мере соответствует Сквозной технологии создания новых материалов с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками, отмеченной в Указе Президента Российской Федерации от 18 июня 2024 г. № 529. Основная часть диссертации выполнена в рамках нескольких приоритетных научных проектов, поддержанных Министерством науки и высшего образования РФ, Российским фондом фундаментальных исследований и Российским научным фондом, в которых Тарасов Б.П. являлся руководителем или основным исполнителем.

Выявленные в диссертации связи реакционной способности интерметаллидов с их строением и условиями протекания обратимой реакции гидрирования и предложенные физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов соответствуют паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки). Разработанные в диссертации методы синтеза металлгидридных и углеродных материалов, установленные закономерности «состав – структура – свойство» в системах металлическая фаза – водород, выявленные зависимости влияния условий синтеза, химического и фазового состава, температуры и давления на химические и химико-физические свойства твердофазных соединений и материалов соответствуют паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки).

Диссертация по научному докладу Тарасова Бориса Петровича полностью 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. Таким образом, 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:**

Ярославцев Андрей Борисович,  
доктор химических наук, академик РАН  
заведующий лабораторией ионики функциональных  
материалов Института общей и неорганической  
химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)

2 декабря 2024 г.

ФГБУН Институт общей и неорганической  
химии им. Н.С. Курнакова РАН  
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31  
тел: (495)775-65-85, доб.3-64  
e-mail: yaroslav@igic.ras.ru



### Сведения об официальном оппоненте

по диссертационной работе Тарасова Бориса Петровича  
на тему «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 оппонента	Ярославцев Андрей Борисович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.01 – Неорганическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук, академик РАН
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова
Занимаемая должность	заведующий лабораторией
Почтовый индекс, адрес	119991, Москва, Ленинский проспект, 31
Телефон	(495)775-65-85, доб.3-64
Адрес электронной почты	yaroslav@igic.ras.ru,

### Список основных публикаций по проблематике оппонируемой диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Petriev I.S., Pushankina P.D., Andreev G.A., **Yaroslavtsev A.B.** / *Mechanisms of formation and shape control of pentagonal Pd-nanostars and their unique properties in electrocatalytic methanol oxidation and membrane separation of high-purity hydrogen.* // Int. J. Hydrogen Energy 2024, V. 70, 404–413
2. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. / Prospects for the Development of Hydrogen Energy. Polymer Membranes for Fuel Cells and Electrolyzers. // Membranes and Membrane Technologies, 2024, V. 6, N. 1, pp. 15–26
3. Stenina I., Kulova T., **Yaroslavtsev A.** / *Evolution of Mn-doped LiFePO<sub>4</sub> during cycling: Fast synchrotron operando Mössbauer studies.* // Materials Today Chemistry 2024, v.39, 102160.
4. Mironova E.Yu., Payen-Lytkina A.A., Ermilova M.M., Orkhova N.V., Zhilyaeva N.A., Efimov M.N., Vasileva A.A., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. / Methanol Steam Reforming on Metal–Carbon Catalysts Having Different Carbon Supports. // Inorganic Materials, 2023, V. 59, N. 7, pp. 729–735.
5. Safronova E.Y.; Lysova A.A.; Voropaeva D.Y.; Yaroslavtsev A.B. Approaches to the Modification of Perfluorosulfonic Acid Membranes. Membranes 2023, 13, 721.
6. Korchagin O.; Bogdanovskaya V.; Vernigor I.; Radina M.; Stenina I.; Yaroslavtsev A. / Development of Hydrogen–Oxygen Fuel Cells Based on Anion-Exchange Electrolytes and Catalysts with Reduced Platinum Content. // Membranes 2023, 13, 669.
7. Stenina, I.; Yaroslavtsev, A. / Modern Technologies of Hydrogen Production. // Processes 2023, 11, 56.



8. Golubenko D.V.; Korchagin O.V.; Voropaeva D.Y.; Bogdanovskaya V.A.; Yaroslavtsev A.B./ Membranes Based on Polyvinylidene Fluoride and Radiation-Grafted Sulfonated Polystyrene and Their Performance in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells.// Polymers 2022, 14, 3833.
9. Mironova E., Dontsov A., Ievlev V., Yaroslavtsev A./ Methanol Steam Reforming in the Traditional and Membrane Reactors over Pt-Rh/TiO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Using Surface-Treated Pd-Cu Foil Membranes.// Eng. Proc. 2022, V.19, 11
10. Safronova E.Yu., Korchagin O.V., Bogdanovskaya V.A., Yaroslavtsev A.B./ Effect of ultrasonic treatment of Nafion® solution on the performance of fuel cells.// Mendelev Commun., 2022, V.32, P.224-225.
11. Lytkina-Payen A., Tabachkova N., Yaroslavtsev A./ Methanol Steam Reforming on Bimetallic Catalysts Based on In and Nb Doped Titania or Zirconia: A Support Effect.// Processes, 2022, 10, 19.

**Официальный оппонент:**

Заведующий лабораторией ионизирующей функциональных материалов,

Доктор химических наук, академик РАН

Ярославцев Андрей Борисович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и

неорганической химии имени Н.С. Курнакова

119911, г. Москва, ленинский пр. 31, Россия

yaroslav@igic.ras.ru, (495)775-65-85, доб.3-64

03.12.24

Ярославцев А.Б.

