

Заключение диссертационного совета МГУ.014.8  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Решение диссертационного совета от «28» февраля 2025 г. № 175

О присуждении Саввотину Ивану Михайловичу, гражданину РФ ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Высокоэнтропийные сплавы в системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf: особенности взаимодействия с водородом по специальности 1.4.15 химия твердого тела принята к защите диссертационным советом МГУ 014.8, протокол № 168 от 29.11.2024.

Соискатель Саввотин Иван Михайлович 1997 года рождения в 2020 году окончил Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, в этом же году поступил в очную аспирантуру Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и в 2024 успешно окончил ее. Соискатель работает младшим научным сотрудником кафедры химической технологии и новых материалов (ХТиНМ) химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Диссертация выполнена в лаборатории химии высоких давлений кафедры ХТиНМ химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент, Клямкин Семен Нисонович., химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. кафедра химической технологии и новых материалов, профессор.

Официальные оппоненты:

**Тарасов Борис Петрович**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук руководитель комплексом лабораторий, ведущий научный сотрудник

**Гавричев Константин Сергеевич**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией термического анализа и калориметрии

**Родин Алексей Олегович**, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет МИСИС», доцент кафедры физической химии, дали положительные отзывы на диссертацию.

Выбор официальных оппонентов обосновывался компетентностью, а также наличием публикаций в соответствующей сфере исследования.

Соискатель имеет 9 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 5 работ, из них 5 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 химия твердого тела (химические науки).

**Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI:**

1) Composition design, synthesis and hydrogen storage ability of multi-principal-component alloy TiVZrNbTa. Zadorozhnyy V.Y., Tomilin I.A., Berdonosova E.A., Gammer C., Zadorozhnyy M.Y., **Savvotin I.M.**, Shchetinin I., Zheleznyi M.V., Novikov A.V., Bazlov A.I., Serov M.M, Milovzorov G.S., Korol A.A., Kato H., Eckert J., Kaloshkin S.D., Klyamkin S.N. //Journal of Alloys and Compounds, 2022, 901, 163638. (JIF=5,8 (WoS) Q1 по WoS, 0,625 п.л., доля участия 25%)

2) Thermochemical analysis of hydrogenation of Pd-containing composite based on TiZrVNbTa high-entropy alloy. **Savvotin I.M.**, Berdonosova E.A., Korol A.A., Zadorozhnyy V.Y., Zadorozhnyy M.Y., Statnik E.S., Korsynsky A.M., Serov M.M., Klyamkin S.N. //Applied Sciences, 2023, 13(16), 9052 (JIF=2,5 (WoS), 0,825 п.л., доля участия 50%)

3) Production of multi-principal-component alloys by pendent-drop melt extraction. Korol A.A., Zadorozhnyy V.Y., Zadorozhnyy M.Y, Bazlov A.I, Berdonosova E.A., Novikov A.V., Kaloshkin S.D., **Savvotin I.M.**, Zhelezniy M.V., Stepashkin A.A., Serov M.M., Klyamkin S.N. //International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 54, 161-175 (JIF=8,1 (WoS), Q1 по WoS, 0,9375 п.л., доля участия 30%)

4) Hydrogenation features of TiZrHfNbTa high-entropy alloy produced by calcium-hydride synthesis. Yudin S.N., Volodko S.S., **Savvotin I.M.**, Berdonosova E.A., Klyamkin S.N., Bindyug D.V., Zaitsev A.A., Yakushko E.V., Moskovskikh D.O., Zadorozhnyy V.Y. //Journal of

Alloys and Compounds, 2024, 999, 175038 (JIF=5,8 (WoS), Q1 по WoS, 0,5 п.л., доля участия 30%)

5) Evaluation of hydrogen storage performance of  $Ti_{0,25}Zr_{0,25}V_{0,15}Nb_{0,15}Ta_{0,2}$  high-entropy alloy using calorimetric technique. **Savvotin I.M.**, Berdonosova E.A., Korol A.A., Zadorozhnyy V.Y., Zadorozhnyy M.Y., Bazlov A.I, Serov M.M., Krysanov N.S., Klyamkin S.N. //Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1005, 176022 (JIF=5,8 (WoS), Q1 по WoS, 0,4375 п.л., доля участия 60%).

На диссертацию и автореферат поступило 3 дополнительных отзыва, все положительные.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований получены следующие результаты:

1) На основе модели Миедемы оценена возможность образования многокомпонентных твердых растворов в системе Ti-Zr-V-Hf-Nb-Ta. Экспериментально установлено, что сплавы составов  $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$ ,  $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,15}Nb_{0,15}Ta_{0,15}Hf_{0,15}$ ,  $Ti_{0,25}Zr_{0,25}V_{0,15}Nb_{0,15}Ta_{0,2}$ ,  $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Hf_{0,2}$  и  $Ti_{0,25}Zr_{0,25}V_{0,15}Nb_{0,15}Ta_{0,2}$ , энтальпия смешения компонентов в которых по результатам моделирования составляет от 0,06 до 2,27 кДж/моль, при применении жидкофазных и твердофазных методов могут быть получены в стабильном однофазном состоянии с объемно-центрированной кубической структурой.

2) Использование метода капельной экстракции расплава обеспечивает наиболее гомогенное распределение компонентов твердого раствора с минимальной дендритной ликвацией, достижение максимальной водородсорбционной емкости до 2 Н/М и обратимую структурную трансформацию ОЦК↔ГЦК без образования побочных фаз в процессе гидрирования/дегидрирования.

3) Впервые для сплавов системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf показано, что нанесение каталитически активного палладиевого покрытия позволяет исключить стадию высокотемпературной активирующей обработки и провести полное гидрирование при комнатной температуре.

4) С использованием калориметрии Тиана–Кальве в комбинации с волюмометрическими измерениями определены термодинамические параметры гидрирования ВЭС в широком диапазоне концентраций водорода. Энтальпия абсорбции

водорода зависит от стадии процесса и составляет  $\Delta H = -145 \dots -100$  кДж/моль  $H_2$  при образовании  $\alpha$ -твердого раствора,  $\Delta H = -70$  кДж/моль  $H_2$  для  $\alpha \rightarrow \beta$  фазового перехода и  $\Delta H = -40 \dots -20$  кДж/моль  $H_2$  при растворении водорода в  $\beta$ - гидридной фазе.

5) Впервые методом гидридно-кальциевого синтеза из оксидного сырья получены высокоэнтропийные сплавы  $Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$  (ВЭС 5) и  $Ti_{0,25}Zr_{0,25}Hf_{0,25}Nb_{0,25}$  (ВЭС 6). Установлено, что ВЭС 5 благодаря специфической двухфазной структуре сочетает низкую температуру активации и высокую скорость поглощения водорода. Образующийся твердый раствор водорода сохраняет свою стабильность при остаточном давлении  $< 5 \cdot 10^{-5}$  Торр и температуре 430 °С, что позволяет рассматривать данный сплав в качестве перспективного геттера водорода.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

- 1) Дуговая плавка, капельная экстракция расплава и механохимический синтез позволяют синтезировать однофазные твердые растворы с ОЦК структурой для составов  $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$ ,  $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,15}Nb_{0,15}Ta_{0,15}Hf_{0,15}$ ,  $Ti_{0,25}Zr_{0,25}V_{0,15}Nb_{0,15}Ta_{0,2}$ ,  $Ti_{0,2}Zr_{0,2}V_{0,2}Nb_{0,2}Hf_{0,2}$ , обладающих энтальпиями смешения от 0,06 до 2,27 кДж/моль.
- 2) Модификация поверхности высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) палладием обеспечивает достижение максимальной водородсорбционной емкости.
- 3) Образование твердого раствора при взаимодействии ВЭС с водородом является наиболее экзотермическим процессом с тепловым эффектом 100-145 кДж/моль  $H_2$ .
- 4) Сплав  $Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$  образует гидрид, стабильный в вакууме  $5 \cdot 10^{-5}$  торр. до температуры 430 °С. Температура активации сплавов  $Ti_{0,25}Zr_{0,25}Hf_{0,25}Nb_{0,25}$  и  $Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}$  на 300-400 °С ниже, чем для традиционно используемых геттеров на основе бинарных сплавов Ti-V, что делает их перспективными для применения в вакуумных микроэлектромеханических системах (МЭМС).

На заседании 28 февраля 2025 года диссертационный совет принял решение присудить ученую степень кандидата химических наук Саввотину Ивану Михайловичу.

На заседании 28 февраля 2025 года диссертационный совет принял решение присудить ученую степень кандидата химических наук Саввотину Ивану Михайловичу.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 9 докторов наук по специальности 1.4.15 – химия твердого тела,

участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 20, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Заместитель председателя

диссертационного совета МГУ.0\14.8,

д.х.н., член-корр. РАН

Гудилин Е.А.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.0\14.8,

к.х.н.

Еремина Е.А.

28.02.2025