

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Саввотина Ивана Михайловича

**На тему: «Высокоэнтропийные сплавы в системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf:
особенности взаимодействия с водородом»
по специальности: 1.4.15 Химия твердого тела**

Актуальность темы диссертации

Одним из актуальнейших трендов современности является оптимизация использования энергетических ресурсов, в том числе использование водорода, как экологически безопасного топлива. Главная проблема при разработке водородных технологий – накопление, хранение и безопасная транспортировка водорода. Среди накопителей водорода одними из наиболее эффективных материалов являются ОЦК металлы и соединения на их основе. Однако, их совокупные технологические показатели пока не достаточны и поиск новых материалов продолжается, особенно в области повышения их стабильности. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) – многокомпонентные системы, в которых предполагается повышенная стабильность за счет высокого значения конфигурационной энтропии. В этом смысле интерес к ВЭС на основе ОЦК металлов в качестве материалов- накопителей водорода оправдан, а сформулированное направление исследований актуально.

Научная новизна работы

Автор рассматривает возможность использования ВЭС очень разносторонне. Проводится анализ разных методов получения ВЭС и сравнивает структуры полученных сплавов с результатами взаимодействия водорода. Автор правильно отмечает, что способ получения ВЭС играет значимую роль при взаимодействии с водородом. Поэтому поставленная цель и сформулированные задачи выглядят оправданными и самосогласованными. При этом автором получен ряд новых

результатов, на основе которых можно сформулировать следующую научную новизну работы:

- Впервые получен ряд ВЭС сплавов методом ЭЛП с капельной экстракцией расплава и методом гидридно-кальциевого синтеза. Изучены их морфология, фазовый состав, структура, получены данные о водородной емкости.
- Впервые для ВЭС достигнуты результаты по водородной емкости до 2 Н/М без образования новых фаз, а соответственно, устраняя причины разрушения материалов.
- Впервые определены параметры фазовых превращений прямой калориметрии Тиана- Кальве.
- Для сплавов, полученных методом гидридно-кальциевого синтеза, показаны рекордные значения по стабильности раствора водорода при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-5}$ Торр и температуре 430 °С.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы напрямую связана с результатами, определяющими научную новизну. Полученные сплавы, обладающий высокой емкостью и высокой стабильностью водород-содержащих фаз могут быть использованы в качестве поглотителей водорода (геттеров). Реализованный подход- расчет по модели Миедемы – синтез ВЭС – анализ структуры может быть использован и для дальнейшей разработки сплавов.

Достоверность

Достоверность результатов работы не вызывает сомнения, что подтверждается повторяемостью результатов измерений и испытаний, согласованностью данных, полученных разными методами, разнообразием использованных методик и использованием оборудования высокого класса.

Основные результаты опубликованы в журналах высокого уровня и докладывались на конференциях высокого уровня.

Соответствие работы критериям, предъявляемым к диссертациям

Представленная диссертация является законченным научным исследованием, которое является решением практически важной задачи поиска новых сплавов для поглощения водорода. Диссертация содержит как научную новизну, так и ряд научно-обоснованных решений. Все положения, вынесенные на защиту, находят свое подтверждение в представленной работе. Выводы по работе обоснованы. Работа представляет собой систематическое исследование, в котором удачно сочетаются методы синтеза ВЭС и исследования их структуры, а также особенностей взаимодействия с водородом. На основе этого можно сделать вывод о высокой квалификации автора, как исследователя.

Поэтому настоящая работа может считаться полностью соответствующей специальности 1.4.15. Химия твердого тела, а именно следующим ее направлениям 3. Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов;

8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Замечания по работе:

По результатам ознакомления с текстом диссертации к автору возник ряд вопросов, а к тексту диссертации несколько замечаний.

1. В литературном обзоре практически нет данных о кинетических закономерностях поглощения водорода. Хотя, и это отмечается в тексте диссертации, кинетика гидрирования и дегидрирования важна для эффективного использования материалов. Более того, один из выводов работы формулирует особенность ВЭС 5 как обеспечивающего «высокую скорость поглощения водорода».

2. Термодинамические аспекты проблемы описаны в литературном обзоре очень формально, и не вписываются в работу. Приведенные уравнения практически не используются далее при анализе результатов, а с точки зрения формальной термодинамики вызывают вопросы. Два примера:

- описание величин для формулы (4) «выражение для химического потенциала»: H_H энтальпия. Энтальпия чего и где? Особенно если в этой же формуле : S_H^{id} – колебательная часть энтропии водорода в твердом растворе.

- Описание величин в формуле (9) для давления в области плато: величины изменений стандартных энтальпий и энтропий переходов и их использование требует определения стандартных состояний;

3. Из работы так и не понятно, какие свойства ВЭС обеспечивают эффективность работы сплавов как поглотителей водорода и с точки зрения термодинамических особенностей и кинетических особенностей. Соответственно, не понятно, а как реализовывать подход к созданию накопителей на основе таких сплавов.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15. Химия твердого тела (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени

кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Заключение

Таким образом, соискатель **Саввотин Иван Михайлович** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Официальный оппонент:

Профессор кафедры физической химии

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

д.ф-м.н., доцент Родин Алексей Олегович

20 февраля 2025 года

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1

Телефон: +7 910 4066370

Адрес электронной почты: rodin.ao@misis.ru

Специальность, по которой защищена диссертация: 1.3.8 «Физика конденсированного состояния»