

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Саввотина Ивана Михайловича на тему:
«Высокоэнтропийные сплавы в системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf:
особенности взаимодействия с водородом»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела

Проблемы хранения и транспортировки водорода и обеспечения безопасности при его широком использовании в разных отраслях промышленности (химической, нефтеперерабатывающей, энергетической, транспортной, атомной, металлургической, пищевой, стекольной, электронной, космической, горнодобывающей и т.д.) являются актуальными в прошлом, настоящем и будущем из-за высокой химической активности и диффузионной способности водорода.

Существующие технологии хранения и транспортировки водорода в газообразном и жидком состояниях хорошо разработаны, но небезопасны и требуют новых водород-нейтральных конструкционных материалов. Для криоадсорбционного хранения нужны дешевые и селективные сорбенты и низкие температуры. Хранение водорода в связанном состоянии в форме органических соединений требует дорогостоящих катализаторов и высокотемпературных реакторов. Хранение и транспортировка связанного водорода в виде NH_3 , CH_3OH и CH_4 выгодны из-за развитой инфраструктуры, но дороги из-за высоких температур и больших энергозатрат при получении водорода из них. Хранение водорода в виде металлгидридов привлекательно из-за компактности (плотность водорода в некоторых гидридах в 1.5–2 раза выше, чем в жидком водороде) и безопасности при эксплуатации, однако требуется поиск более эффективных металлгидридных материалов, чему и посвящена диссертационная работа И.М. Саввотина. Выбор объекта исследований – гидридообразующих многокомпонентных твердых растворов в системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf, часто называемых высокоэнтропийными сплавами, – является современным и актуальным подходом.

В диссертационной работе И.М. Саввотина проведены термодинамические расчеты для оценки возможности формирования многокомпонентных твердых растворов в системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf, установлено влияние способов их получения на фазовый состав и микроструктуру, выявлены закономерности взаимодействия с водородом приготовленных сплавов, определены водородсорбционные свойства

покрытых палладием сплавов, проведена оценка перспектив практического использования исследованных материалов в качестве геттеров водорода. Учитывая важность тематики и сделанный акцент на самые современные материалы и материаловедческие подходы, выполненное И.М. Саввотиным исследование можно оценить, как обладающее несомненной актуальностью и практической значимостью.

Диссертация написана в стандартной форме: введение, обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и обсуждение, заключение и список литературы.

Во введении (6 стр.) достаточно хорошо обоснованы актуальность темы и цель работы, объекты исследований и способы их получения, достоверность и личный вклад, научная новизна и практическая значимость, сформулированы выносимые на защиту положения.

В обзоре литературы (37 стр.) детально описаны процессы взаимодействия водорода с металлами и сплавами, особое внимание уделено водородоемкости, термодинамике, структурным превращениям и влиянию химического состава. Детально проанализированы способы получения высокоэнтропийных сплавов, имеющиеся данные об их гидрировании, активации и водородопроницаемости, термодинамическим параметрам и циклической стабильности в процессах абсорбции-десорбции водорода. На основании проведенного аналитического обзора литературы (132 источника) логично обоснована тема работы и сделан адекватный выбор объектов и методов исследования.

В главе 3 – Экспериментальная часть (8 стр.) – подробно описаны характеристики реагентов, методики приготовления и поверхностной модификации сплавов, особенности их анализа методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, термогравиметрии, а также волюмометрическим методом исследования взаимодействия сплавов с водородом. Используемые современные методики синтеза и методы анализа вполне достаточны для получения достоверных научных и прикладных результатов.

В главе 4 – Результаты и их обсуждение (43 стр.) – описаны и аттестованы сплавы, полученные методами дуговой и электроннолучевой плавки, механохимического и гидридно-кальциевого синтеза. Приведены и обсуждены результаты взаимодействия с водородом исходных и поверхностно-модифицированных сплавов. Проведен термохимический анализ реакции гидрирования. Большой массив экспериментальных данных позволяет сделать адекватные выводы о разработке положений, выносимых на защиту.

В рамках отзыва сложно детально прокомментировать все выносимые на защиту положения. В качестве наиболее значимых в научном и прикладном смыслах можно отметить следующие результаты, имеющие научную новизну:

1. Проведенные расчеты энтальпии смешения компонентов позволили оценить возможности образования многокомпонентных твердых растворов в системе Ti-Zr-V-Hf-Nb-Ta, которая получила экспериментальное подтверждение для 5 сплавов с объемно-центрированной кубической структурой.

2. Достигнута максимальная водородсорбционная емкость – 2 Н/М – и показана обратимая структурная трансформация ОЦК↔ГЦК без образования побочных фаз в процессе гидрирования/дегидрирования.

3. Нанесение каталитически активного палладиевого покрытия позволило исключить стадию высокотемпературной активирующей обработки и провести полное гидрирование при комнатной температуре.

4. Определена энтальпия абсорбции водорода на разных стадиях гидрирования: $\Delta H = -145 \dots -100$ кДж/моль H_2 при образовании α -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 β -гидридной фазе.

5. Установлено, что полученные методом гидридно-кальциевого синтеза из оксидов металлов высокоэнтропийные сплавы обладают низкой температурой активации и высокой скоростью поглощения водорода и могут быть использованы как перспективные геттеры водорода.

Особо хотелось бы отметить, что все 5 статей с результатами диссертации опубликованы в журналах первого (Journal of Alloys and Compounds, International Journal of Hydrogen Energy) и второго (Applied Sciences) квартилей.

Вместе с тем, есть небольшие замечания по тексту диссертации и автореферата, на некоторые из них хотелось бы получить дополнительные разъяснения и комментарии:

1. В автореферате отсутствует краткое описание результатов исследования механических свойств сплавов, присутствующих в диссертации.

2. Во введении (стр. 5) автор делает акцент на гидридообразующие сплавы на основе металлов V-ой группы, правильнее было бы упомянуть и сплавы на основе металлов IV-ой группы.

3. Есть мелкие замечания по оформлению: на рис. 6 ось абсцисс обозначена как Н/М, правильнее было бы ее обозначить как Н/АВ₅; на рис. 11 непонятны обозначения размерности; в разделе 3.4 следовало бы указать

кристаллографические параметры обнаруженных фаз с соответствующими ссылками на литературные данные; на рис. 34Б диссертации (рис. 6Б автореферата) не указаны индексы дифракционных колец; из подписи к рис. 21 непонятно, к какому сплаву относится приведенная кривая тепловыделения.

4. В большинстве случаев в результатах экспериментов по гидрированию наблюдался прямой переход от ОЦК сплава к ГЦК «дигидриду» без промежуточной стадии образования «моногидрида» – чем это обусловлено?

5. На рис. 56 (рис. 12 автореферата) не приведены погрешности величины энтальпии поглощения водорода. Не исключено, что при достаточно высоких погрешностях экспериментальные точки могут быть аппроксимированы и прямой линией.

6. При чтении диссертации бросаются в глаза различные варианты единиц измерения: давления (атм, бар, МПа) и температуры ($^{\circ}\text{C}$ и К).

7. Любопытно, как считается доля участия диссертанта в опубликованных статьях: ст. 1 – 25% из 17 соавторов, ст. 2 – 50% из 9 соавторов, ст. 3 – 30% из 12 соавторов, ст. 4 – 30% из 10 соавторов, ст. 5 – 60% из 9 соавторов.

Высказанные замечания не относятся к числу критических. Общее впечатление о диссертации, несомненно, положительное. Диссертация представляет результаты законченного расчетного и экспериментального исследования структуры, морфологии, термодинамических и водородсорбционных свойств многокомпонентных «высокоэнтропийных» сплавов – ОЦК-твердых растворов системы Ti-Zr-V-Hf-Nb-Ta, приготовленных различными методами. Использование различных экспериментальных методов, включая комбинацию калориметрии с волюмометрическими измерениями, позволило автору получить достоверные и взаимодополняющие результаты, на основе которых были выработаны рекомендации по использованию некоторых из исследованных сплавов в качестве эффективных геттеров водорода.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (химические науки) по направлениям: 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 7. Установление закономерности «состав-структура-свойство» для твердофазных соединений и материалов; 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. Диссертация

оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и отвечает критериям, определенным пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова.

Соискатель Савотин Иван Михайлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
заведующий Комплексом лабораторий водородного материаловедения
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии»

ТАРАСОВ Борис Петрович

14.02.2025 г.

Контактные данные:

тел.: 7(496) 522 17 43, e-mail: tarasov@icp.ac.ru

Специальности, по которым официальным оппонентом защищены
диссертации:

кандидатская 02.00.01 – Неорганическая химия

докторская 1.4.4 – Физическая химия и 1.4.15 – Химия твердого тела
(химические науки)

Адрес места работы:

142432, Черноголовка Московской обл., пр-т академика Семенова, 1

Подпись сотрудника Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный исследовательский центр проблем
химической физики и медицинской химии» Б.П. Тарасова удостоверяю:

Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН,
доктор химических наук

__ Психа Б.Л.