

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Мурашкиной Татьяны Леонидовны
«Эволюция структуры интерметаллического соединения фазы
Лавеса $S36 TiCr_2$ при циклических процессах сорбции/десорбции
водорода», представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук по специальности
01.04.07 — Физика конденсированного состояния

Развитие новых технологий, основанных на водороде как универсальном носителе энергии, требует разработки безопасных и эффективных методов хранения водорода. Одним из таких перспективных методов является хранение водорода в связанном твердотельном состоянии, например, в составе гидридов металлов. Однако для того, чтобы этот способ был экономически целесообразным, материалы для хранения водорода должны удовлетворять целому ряду требований: быть легкими, нетоксичными, обладать высокой водородной емкостью, низкой температурой выделения водорода, обратимостью процесса сорбции водорода и высокими скоростями выделения и поглощения водорода. Создание подобных материалов является ключевой задачей для развития водородной энергетики. В качестве одного из наиболее перспективных классов материалов для хранения водорода рассматриваются интерметаллические соединения типа AB_2 со структурой фаз Лавеса. Диссертационная работа Т.Л. Мурашкиной посвящена экспериментальному исследованию изменений структурного состояния и механизмов снижения водородной емкости в фазе Лавеса $TiCr_2$ при циклических процессах сорбции/десорбции водорода. Эта работа непосредственно связана с поиском физических закономерностей в процессах поглощения водорода металлами и с разработкой рекомендаций по использованию материалов для хранения водорода. Принимая во внимание вышеизложенное, **актуальность** темы диссертации Т.Л. Мурашкиной не вызывает сомнений.

Диссертация, изложенная на 151 странице, состоит из введения, четырех глав, заключения, списка условных обозначений и сокращений и списка литературы из 188 наименований. Иллюстрационный материал представлен на 60 рисунках и в 19 таблицах. Во введении обоснована актуальность области исследования, изложены цели и основные задачи работы, обсуждена новизна

работы и ее научная и практическая значимость. Сформулированы также положения, выносимые на защиту, и личный вклад автора.

В первой главе диссертационной работы приведен краткий обзор свойств интерметаллических соединений AB_2 со структурой фаз Лавеса (структурные политипы C14, C15 и C36). Особое внимание уделено методам синтеза фаз Лавеса и анализу закономерностей взаимодействия фаз Лавеса с водородом и, в частности, типам междоузлий, которые могут занимать атомы Н. Отмечено, что в литературе отсутствуют результаты исследования кинетики гидрирования и циклической устойчивости по отношению к сорбции/десорбции водорода для соединений структурного политипа C36. На основе проведенного анализа литературных данных сформулированы нерешенные проблемы и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны использованные в работе экспериментальные методы. Особое внимание уделено методу плавления в плазме аномального тлеющего разряда, реализованному на разработанной в Томском политехническом университете ионно-плазменной установке. В целом же набор использованных в работе методов весьма впечатляет; он свидетельствует о высокой квалификации автора и внимании к деталям проведения экспериментов на всех этапах.

Главы 3 и 4 составляют непосредственно оригинальную часть диссертационной работы, отражающую полученные новые результаты. **В третьей главе** представлены результаты анализа структурных особенностей исходного интерметаллического соединения $TiCr_2$. Подробно описан синтез этого соединения методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда. Следует отметить, что именно применение данного метода позволило автору синтезировать однофазное соединение $TiCr_2$ со структурой типа C36. Ранее исследовались только образцы $TiCr_2$ других структурных политипов (C14 и C15). Обращает на себя внимание очень тщательная аттестация полученного соединения. Автор не ограничивается только стандартными измерениями методом дифракции рентгеновских лучей при комнатной температуре, а использует широкий набор других методов аттестации структурного состояния: просвечивающую электронную микроскопию, сканирующую электронную микроскопию и электрон-позитронную аннигиляцию. Кроме того, детально исследованы изменения

структурного состояния исходного интерметаллида в процессах диспергирования и высокотемпературного отжига. Эти исследования создают хорошую основу для экспериментов по взаимодействию интерметаллида с водородом.

Четвертая глава посвящена исследованию циклической стабильности интерметаллида $TiCr_2$ со структурой типа C36 в процессах сорбции/десорбции водорода. Обнаружено образование фазы $TiCr_2H_x$ ($x \leq 0,5$) со структурой исходного интерметаллида, но с увеличенными параметрами решетки. После первого цикла сорбции/десорбции при температуре $30^\circ C$ наблюдалось сосуществование этой фазы $TiCr_2H_x$ с исходным соединением $TiCr_2$. Проанализировано накопление структурных дефектов различного типа в процессах циклирования. Результаты применения метода термодесорбционной спектроскопии удачно дополняют эксперименты по изучению дефектов другими методами. Впечатляет объем проделанной автором экспериментальной работы по исследованию эффектов циклической сорбции/десорбции.

Наиболее интересными **новыми результатами** представляются следующие:

1) Впервые синтезировано однофазное интерметаллическое соединение $TiCr_2$ со структурой типа C36. Данный структурный политип редко встречается среди фаз Лавеса. Поэтому исследования взаимодействия этого интерметаллического соединения с водородом вносят существенный вклад в понимание общих закономерностей использования фаз Лавеса для хранения водорода.

2) Впервые определены оптимальные параметры активационной обработки порошковых образцов $TiCr_2$ для эффективного поглощения водорода и выявлены механизмы снижения водородной емкости при циклических процессах сорбции/десорбции водорода.

3) Впервые определены времена жизни позитронов, аннигилирующих из локализованного состояния в решетке $TiCr_2$, и изменения в спектрах временного распределения аннигиляции позитронов при циклических процессах сорбции/десорбции водорода.

К **недостаткам** рецензируемой работы можно отнести следующие:

1) Для исследованной в диссертационной работе фазы $TiCr_2H_x$ ($x \leq 0,5$) использован термин “гидридная” фаза, и утверждается, что значение $x = 0,5$ соответствует некоторому стехиометрическому составу. Однако, поскольку

структура металлической матрицы в этой фазе аналогична структуре исходного интерметаллида и отсутствуют признаки какого-либо упорядочения атомов водорода в междоузлиях, правильнее называть эту фазу твердым раствором водорода в интерметаллическом соединении. Таким образом, в области изученных автором концентраций водорода сосуществуют два твердых раствора водорода ($\alpha + \alpha'$): один с очень малой концентрацией Н и другой со значительной концентрацией водорода. Подобная ситуация часто встречается для фаз Лавеса с водородом, например, для систем $ZrV_2 - H$ и $TiCr_{1.8} - H$ со структурой C15. Образования же настоящих гидридных фаз можно ожидать при более высоких концентрациях водорода (например, для систем $TiCr_{1.8} - H$ и $TiCr_{1.9} - H$ со структурами типа C15 и C14 известны гидридные фазы с концентрацией около 3,5 атомов Н на формульную единицу). Синтез образцов с такими высокими концентрациями водорода, по-видимому, не входил в задачи данной диссертационной работы.

2) Хотя обсуждение результатов применения метода электрон-позитронной аннигиляции для исследования дефектов в системе $TiCr_2 - H$ занимает существенное место в диссертационной работе, сама методика описана очень скупо. В диссертации не приведены исходные экспериментальные данные – спектры временного распределения аннигиляции позитронов и совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии. Автор сразу переходит к обсуждению некоторых параметров исходных спектров, не показывая, как эти параметры связаны с самими спектрами.

3) В тексте диссертации содержатся многочисленные мелкие неточности, связанные, в основном, с грамматическими нестыковками. Некоторые примеры таких неточностей приведены ниже:

- стр. 63, пятая строка снизу: “ $\tau_A = (178 \pm 4)$ пс”, тогда как в таблице 3.2 и в тексте тремя строками выше приводится значение $\tau_A = (173 \pm 4)$ пс;
- стр. 64, первые две строки в параграфе 3.3: “Исследования...осуществляется с порошковыми материалами”;
- стр. 72, последние две строки: “...в связи с изменением электронной концентрацией металла...”;
- стр. 108, строки 7-8: “...что служит источником кристаллографических разориентировкам между субзернами...”.

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации, выполненной автором на высоком научном уровне. Основные результаты, полученные в диссертационной работе, полностью опубликованы в шести статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ и базы Web of Science, а также доложены автором на международных конференциях.

Высокий экспериментальный уровень выполнения работы, а также использование различных методов, взаимно дополняющих друг друга, обеспечивают **надежность и достоверность** полученных результатов. Часть результатов работы хорошо согласуются с имеющимися литературными данными. Полученные в диссертационной работе Т.Л. Мурашкиной результаты имеют значительную **научную ценность** для развития физики конденсированного состояния и, в частности, для развития фундаментальных представлений о взаимодействии интерметаллических соединений с водородом. **Практическая значимость** полученных в диссертации результатов обусловлена их вкладом в разработку новых материалов для хранения водорода на основе интерметаллических соединений. Установленные в работе механизмы деградации водородной емкости при циклических процессах сорбции/десорбции водорода могут дать ключ к улучшению характеристик материалов, перспективных для использования в водородной энергетике.

Результаты диссертационной работы Т.Л. Мурашкиной могут быть использованы в научных учреждениях, проводящих исследования систем металл – водород и материалов для хранения водорода, например, в Институте физики твердого тела РАН, Московском государственном университете, Институте физики металлов УрО РАН, Институте общей и неорганической химии РАН, Институте катализа СО РАН, Санкт-Петербургском государственном университете, Московском энергетическом институте, Институте проблем химической физики РАН и др.

Оценивая диссертационную работу Т.Л. Мурашкиной в целом, можно отметить, что она представляет собой **завершенное научное исследование**, нацеленное на изучение актуальной темы и выполненное на высоком экспериментальном уровне. В работе получены новые научные результаты, которые важны для развития физики конденсированного состояния. Автореферат

правильно отражает содержание диссертационной работы, а сама диссертация полностью соответствует заявленной специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Считаю, что диссертационная работа Мурашкиной Татьяны Леонидовны «Эволюция структуры интерметаллического соединения фазы Лавеса $C36 TiCr_2$ при циклических процессах сорбции/десорбции водорода» по актуальности избранной темы, объему исследований, достоверности полученных результатов и их новизне полностью отвечает требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук в соответствии с п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в редакции от 01 октября 2018 года), а ее автор — Мурашкина Татьяна Леонидовна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 — физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,

доктор физико-математических наук (специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния), старший научный сотрудник, главный научный сотрудник лаборатории кинетических явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (620108, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18, тел. (343)374-02-30, e-mail: physics@imp.uran.ru , <http://www.imp.uran.ru>)

Скрипов Александр Владимирович

4 декабря 2019 г.

Подпись А.В. Скрипова заверяю
Ученый секретарь ИФМ УрО РАН,
кандидат физико-математических наук



И.Ю. Арапова