

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Мурашкиной Татьяны Леонидовны

«Эволюция структуры интерметаллического соединения фазы Лавеса C36 TiCr₂
при циклических процессах сорбции/десорбции водорода»,

представленную на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Т. Л. Мурашкиной посвящена исследованию поведения структуры интерметаллического соединения TiCr₂, относящегося дигексагональному политу типу фаз Лавеса C36, при взаимодействии с водородом. Данный интерметаллид рассматривается как перспективный материал для аккумулирования водорода, поэтому совершенно необходимым является получение сведений о его сорбционной ёмкости, условиях десорбции и стабильности при многократных циклах поглощения/выделения водорода. В ходе выполнения работы методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда были синтезированы образцы интерметаллического соединения TiCr₂ со структурой фазы Лавеса C36, которые затем были подвергнуты термической обработке в вакууме, активации в среде водорода и серии последующих циклов сорбции/десорбции водорода. На каждом этапе материал был охарактеризован комплексом физических методов исследования, включая рентгеновскую дифракцию, в том числе с использованием синхротронного излучения, сканирующую электронную микроскопию, электронную микроскопию высокого разрешения, термодесорбционную спектроскопию и спектроскопию электрон-позитронной аннигиляции. На основании проведенных исследований сформулированы выводы об эффективности использованного метода синтеза однофазного интерметаллического соединения, влиянии термической обработки и активации в водороде на микроструктуру фазы Лавеса C36, характере изменения сорбционной ёмкости материала после 15 циклов сорбции/десорбции водорода. Работа выполнена в Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

Актуальность избранной темы

Современная экологическая обстановка диктует необходимость постепенного отказа от использования углеводородного топлива в качестве основного энергоносителя и перехода на использование возобновляемых источников энергии. Наиболее перспективным в этом направлении представляется аккумулирование энергии в водородном цикле. Составными частями водородной энергетики являются производство водорода, его транспортировка и хранение, получение электроэнергии из водорода и

водородное материаловедение. Для эффективного вовлечения водорода в процесс получения электроэнергии предлагаются электрохимические преобразователи – топливные элементы с высоким коэффициентом полезного действия (до 70%). Активно ведутся работы по созданию установок на основе низкотемпературных твёрдополимерных топливных элементов в протонообменной мембраной, характеризующихся быстрым выходом на рабочий режим, высокой мощностью на единицу массы и объёма, которая легко изменяется в зависимости от потребности. Однако этот тип топливных элементов очень чувствителен к присутствию примесей каталитических ядов в водородсодержащем газе и стабильно работает только при подаче в анодное пространство чистого водорода, увлажнённого парами воды. Поэтому использование водорода в качестве энергоносителя в топливных элементах требует решения важной задачи, связанной с созданием компактных систем его хранения и транспортировки. В таких системах водород может находиться в физадсорбированном или в химически связанном состоянии. Последнее, однако, предполагает сравнительно легкие методы его извлечения. Например, наиболее высокой ёмкостью по водороду обладает аминоборан, до 19 % вес., но для полного его разложения до водорода и нитрида бора необходимы существенные затраты энергии. С этой точки зрения привлекательным представляется металлгидридный способ обратимого накопления водорода, который основан на взаимодействии водорода с металлами, сплавами и интерметаллическими соединениями.

Возможность достижения высокой объёмной плотности водорода в металлах обусловлена сопряжением процесса адсорбции его молекул с их диссоциацией и переходом образующихся атомов в объём материала. Внедрение водорода может приводить к существенным структурным перестройкам и образованию гидридных соединений. В относительно мягких условиях водород поглощается интерметаллидами с общей формулой A_mB_n , где А – металл, образующий стабильный бинарный гидрид, а В – металл, не взаимодействующий с водородом при нормальных условиях.

Образование гидридов интерметаллических соединений сопровождается увеличением расстояния между атомами металлов из-за внедрения водорода в междоузлия металлической матрицы. При этом сохраняется исходная структура кристаллической решётки интерметаллида, но её объём увеличивается, т.е. образуются твёрдые растворы внедрения. Следствием таких структурных изменений в цикле гидрирования-дегидрирования является образование индуцированных водородом вакансий. Этот процесс сопровождается охрупчиванием материала и может привести к его разрушению и снижению сорбционной ёмкости по водороду.

Таким образом, исследование поведения структуры и микроструктуры интерметаллического соединения TiCr_2 при взаимодействии с водородом в процессах сорбции/десорбции представляется актуальной задачей как с точки зрения установления характера структурных изменений в материале, так и с точки зрения потенциального применения его в качестве аккумулятора водорода.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Анализ имеющихся в литературе сведений привёл автора к выбору плавления смеси порошков в плазме аномального тлеющего разряда в качестве метода синтеза интерметаллического соединения, оказавшегося предпочтительным перед альтернативными методами в силу целого ряда причин, в частности, не требующего повторной переплавки для обеспечения гомогенизации образца. Для характеристики структуры материала автором использованы рентгеновская дифракция, в том числе в режиме In Situ на синхротронном излучении, и электронная микроскопия – комплементарные структурные методы, дающие исчерпывающую информацию об атомной структуре материала и степени её совершенства. Для диагностики дефектности структуры автор привлекает спектроскопию электрон-позитронной аннигиляции – метод, высоко-чувствительный к различного рода нарушениям кристаллической структуры. Методом термодесорбции автор контролирует количество десорбируемого водорода. Таким образом, набор использованных автором экспериментальных методов вполне адекватен поставленной в работе задаче. Сделанные выводы основаны на тщательном анализе литературных данных и большого массива накопленного экспериментального материала.

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Для достижения поставленной в работе цели автором использован широкий набор физических методов исследования синтезированного материала, включающий не только общепризнанные и сертифицированные рентгеновскую дифракцию, электронную микроскопию, термодесорбцию, но и относительно новую спектроскопию электрон-позитронной аннигиляции, позволяющую получать информацию о дефектности структуры. Позитрон-аннигиляционная спектроскопия является уникальным инструментом для обнаружения вакансионных дефектов и дислокаций в твёрдых телах. Применение позитронов для исследования конденсированного состояния вещества основано на том факте, что в твердом теле позитрон может существовать в двух состояниях: делокализованном в кристаллической решётке и локализованном в окрестности дефектов кристаллического строения, с различными аннигиляционными

характеристиками в этих состояниях. Аннигиляционные фотоны, возникшие в результате аннигиляции позитрона с электроном, несут информацию об электронном окружении позитрона, то есть либо об электронном строении внешних электронных оболочек атомов твердого тела, определяющих его основные свойства, либо о типе дефектов и концентрации их в кристалле.

Эксперименты по аннигиляции позитронов были выполнены на оборудовании, разработанном и созданном в Национальном исследовательском Томском политехническом университете. Выводы, сформулированные в диссертационной работе, автор делает на основании большого количества экспериментальных данных, непротиворечивости их интерпретации, согласованности полученных результатов с результатами, представленными в литературе.

Автором впервые был выполнен синтез интерметаллического соединения TiCr_2 со структурой фазы Лавеса C36 методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда. Для получения однофазного соединения был предложен метод медленного радиационного охлаждения тигля в магнетроне. Одним из важных результатов диссертации является экспериментальное определение характеристической компоненты времени жизни позитронов в бездефектной решетке. Диссертантом описана последовательность изменения дефектной структуры при термической обработке. Автором впервые выявлены механизмы активации и снижения сорбционной емкости интерметаллического соединения TiCr_2 фазы Лавеса C36 при циклических процессах сорбции/десорбции.

Практическая значимость полученных результатов

Полученные в диссертации результаты могут быть использованы как методологические рекомендации для углубленного изучения механизмов дефектообразования и деградации сорбционных свойств соединений на основе титана при многократном циклировании, а также для поиска путей улучшения емкостных характеристик материалов-накопителей водорода.

Степень завершенности работы

Сформулированная автором цель проведенного исследования состояла в получении экспериментальных данных о характере структурных изменений в дигональном политипе фазы Лавеса C36 интерметаллида TiCr_2 при взаимодействии его с водородом в различных условиях. Судя по сделанным автором выводам и соответствию их защищаемым положениям, поставленная автором задача выполнена в полном объеме. Диссертационная работа Т.Л.Мурашкиной является завершенным исследованием, фактический материал, полученный в ходе выполнения работы, может

быть включён в образовательные программы университетских кафедр физики конденсированного состояния и физического материаловедения.

Достоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, основной части, включающей четыре главы, заключения и списка литературы из 188 наименований. Работа изложена на 151 странице и содержит 60 иллюстраций.

Во введении обоснована актуальность проведенного в диссертационной работе исследования, определена степень разработанности темы, сформулированы цель работы и задачи, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, а также приведены научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературы по теме диссертации, в которой приведены основные сведения о типах интерметаллических соединений, используемых в качестве материалов-накопителей водорода, в частности, структурных политипов фазы Лавеса, представлены основные сведения об их кристаллической структуре и особенностях укладки атомных слоев. Перечислены основные методы получения интерметаллических сплавов, а также описаны особенности их взаимодействия с водородом, в том числе при многократных процессах сорбции/десорбции. Кроме того, подробно описаны методы электрон-позитронной аннигиляционной спектроскопии для изучения дефектной структуры металлических материалов-накопителей водорода. Проведенный анализ литературных данных выявил актуальные проблемы и позволил сформулировать цели и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе диссертационной работы приведены сведения об используемых материалах и перечислены методы исследования, подробно описана конструкция ионно-плазменной установки, с помощью которой осуществлялось получение интерметаллического соединения плавлением в плазме аномального тлеющего разряда. Обоснован выбор экспериментальных методов исследования, среди которых можно выделить рентгеноструктурный анализ, в том числе, In Situ дифрактометрия на источнике синхротронного излучения, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, в частности, высокого разрешения, волюметрический метод Сивертса, метод термодесорбционной спектрометрии, методы позитронной спектроскопии.

В третьей главе диссертационной работы приведены результаты получения интерметаллического соединения TiCr_2 методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда. Полученный сплав по результатам рентгеноструктурного анализа и просвечивающей микроскопии характеризуется кристаллической структурой дигексагональной фазы Лавеса C36. Представлены экспериментальные результаты по

изучению температурных зависимостей при радиационном охлаждении расплава, определяющие формирование гексагональной структуры фазы. Описан процесс измельчения интерметаллического соединения TiCr_2 гидридным диспергированием и механическим растиранием, проведены структурно-фазовые исследования полученных порошков. Для оценки структурно-фазовых превращений и обоснования температуры активационной обработки была проведена серия измерений параметров кристаллической решетки и исследована дефектность структуры интерметаллического соединения с применением позитрон-аннигиляционной спектроскопии, что позволило выявить механизм активации материала.

В четвертой главе приведены результаты исследования структурно-фазовых превращений при циклических процессах сорбции/десорбции водорода интерметаллическим соединением фазы Лавеса TiCr_2 структурного политипа С36. Показано, что происходит формирование стабильного гидрида фазы Лавеса TiCr_2H_x ($x \leq 0,5$) структурного политипа С36 за один цикл сорбции/десорбции и гидрида $\text{TiCr}_2\text{H}_{0,5}$ после 15 циклов при комнатной температуре. Описан механизм снижения сорбционной емкости водорода интерметаллическим соединением, что подтверждено данными рентгеноструктурного анализа, просвечивающей микроскопией высокого разрешения, позитронной и термодесорбционной спектроскопией.

В заключении сформулированы общие выводы по всем проведенным в диссертационной работе исследованиям.

В целом диссертационная работа Т. Л. Мурашкиной «Эволюция структуры интерметаллического соединения фазы Лавеса С36 TiCr_2 при циклических процессах сорбции/десорбции водорода» производит благоприятное впечатление, хорошо структурирована, изложение материала последовательное и логичное. Вместе с тем, было бы полезно прояснить некоторые детали, касающиеся экспериментальных методик и полученных результатов:

1. Возможен ли синтез интерметаллида TiCr_2 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)? Если возможен, почему от него отказались?
2. Автор указывает на стр. 55 диссертации, что временное разрешение модуля ВРАП комплекса позитронной спектроскопии в ТПУ составляет ~ 170 пс. При этом автор различает в спектре ВРАП компоненты с характерными временами 143, 159, 170 пс. Кроме того, в спектре присутствуют компоненты аннигиляции позитронов на источнике. Как при указанном разрешении можно различать перечисленные компоненты?
3. При исследовании образцов сплава после механического измельчения и после гидридного диспергирования (Таблица 3.3) автор приводит значения размеров

областей когерентного рассеяния и величин микронапряжений, но не приводит значений плотности дислокаций. Напротив, в таблице 4.4 даны плотности дислокаций, но нет сведений ни о размерах ОКР, ни о микронапряжениях. Как изменяются размеры ОКР в процессе сорбционно-десорбционного циклирования?

4. В спектрах термодесорбции (Рисунок 4.16 в,г в тексте диссертации, Рисунок 15 в автореферате) автор различает до пяти максимумов. Очевидно, аппроксимация спектра будет тем точнее, чем бóльшим количеством функций спектр будет описан. При анализе спектров автор приписывает первым трём максимумам однотипные процессы с близкими энергиями активации, $\sim 400-450$ мэВ, но делает это уже после проведения деконволюции. На чём основана такая деконволюция спектров и каким способом она была произведена?
5. На Рисунке 4.3 деградация эффективной сорбционной ёмкости материала не очень заметна, скорее, она близка к константе на уровне 0.16-0.17% масс. Из Таблицы 4.3 видно, что сорбционная ёмкость растёт на протяжении 10 циклов сорбции/десорбции и только на 15 цикле уменьшается примерно на 13%. Возможно, это ошибка эксперимента, и, например, на 13-14 циклах ёмкость также возрастает?
6. В конечном итоге ёмкость материала по водороду составляет $\sim 0.3\%$ масс., что соответствует стехиометрии $\text{TiCr}_2\text{H}_{0.5}$. В какой области может быть использован аккумулятор водорода с такой низкой сорбционной ёмкостью?

По оформлению диссертации и автореферата возникли некоторые замечания, касающиеся, в основном, досадных опечаток, как, например, ссылка 5* на стр.10 автореферата, хотя список цитируемых работ включает только 3 элемента. Кроме того, поскольку данные рентгеновской дифракции были получены на разных источниках излучения с разными длинами волн, имеет смысл представлять рентгенограммы не в углах дифракции, а в шкале векторов рассеяния $4\pi\sin\Theta/\lambda$. Следует также отметить, что серия рентгенограмм на Рисунке 3.14 (Рисунок 3 в автореферате) была получена при комнатной температуре и демонстрирует изменения параметров решётки материала в результате отжига при определенной температуре и последующего охлаждения.

Указанные недостатки не умаляют научной и практической значимости, актуальности проведенной Т. Л. Мурашкиной работы, а сама диссертация представляет собой законченное исследование, написанное хорошим научным языком. Положения, выносимые на защиту, и результаты исследования, безусловно, являются новыми и обладают достаточной аргументацией.

Автореферат и публикации по теме диссертации в полной мере отражают основные положения выполненного исследования. Полученные в работе результаты и выводы опубликованы в научных журналах рекомендованных ВАК при Минобрнауки

России (6 статей), переводные версии которых входят в Web of Science, и зарубежных высокорейтинговых журналах по профилю диссертационной работы, входящих в Scopus и Web of Science. Результаты исследования прошли апробацию на научных конференциях и школах.

Диссертация «Эволюция структуры интерметаллического соединения фазы Лавеса C36 TiCr_2 при циклических процессах сорбции/десорбции водорода» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния представляет собой завершенную научно-квалифицированную работу на актуальную тему и соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 01 октября 2018 г.), а ее автор – Мурашкина Татьяна Леонидовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент

Ведущий научный сотрудник лаборатории перспективных синхротронных методов исследования Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5; тел. (383) 330-67-71; e-mail: bic@catalysis.ru; <http://catalysis.ru>), доктор физико-математических наук (02.00.04 – Физическая химия)

Александр Николаевич Шмаков

6.12.2019



подпись Шмакова А.Н.

Зам. начальника отдела кадров

06.12.2019

О.Г. Колотовский