

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Шеляпиной Марины Германовны
«Структура, стабильность и динамика многокомпонентных гидридов металлов
по данным теории функционала плотности и ядерного магнитного резонанса»,
представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Отсутствие эффективных материалов для хранения водорода, характеризующихся большой обратимой емкостью, высокой кинетикой сорбции и низкой себестоимостью, является ключевой проблемой, препятствующей широкому распространению новых экологически чистых источников энергии на основе водорода. С середины прошлого века ведутся интенсивные теоретические исследования электронной структуры металлов и сплавов, образующих гидриды, с целью выявления материалов с наибольшей обратимой водородной емкостью. Существенно ранее начались экспериментальные исследования, направленные на оптимизацию свойств металлических гидридов, путем варьирования состава, наноструктурированием и другими методами. При этом в большинстве экспериментальных работ в основном обсуждаются характеристики полученных материалов, и только в единичных работах авторы предпринимают попытки установить фундаментальные механизмы, определяющие водородно-накопительные свойства материалов. Несомненно, что теоретические методы исследования важную роль играют, поскольку позволяют не только объяснить экспериментальные данные, но и предсказывать свойства новых материалов. Методы в рамках теории функционала плотности позволяют значительно продвинуться в изучении электронной структуры, стабильности и фазовых превращений гидридов, а также в исследовании диффузионных процессов, связанных с миграцией атомов водорода в матрице металлических гидридов. В этой связи диссертационная работа Шеляпиной М.Г., посвященная изучению свойств гидридов на основе магния и неупорядоченных гидридов сплавов Ti-V-Cr как экспериментальными, так и теоретическими методами, несомненно, является актуальной.

В диссертационной работе Шеляпиной М.Г. проводится комплексное изучение влияния примесей на стабильность гидридов на основе магния, а также кинетику сорбции водорода, а также структурно-фазовых превращений в разупорядоченных гидридах сплавов Ti-V-Cr, путей диффузии водорода в сплавах и других характеристик. При этом автор использует как теоретические подходы, включающие различные методы в рамках теории функционала электронной плотности, так и метод ядерного магнитного резонанса. Шеляпиной М.Г. установлено, что стабильность дигирида магния понижается при частичном замещении магния рядом атомов 3d переходных металлов и других вследствие ослабления связей H-Mg и формирования сильной ковалентной связи H-примесь. Однако, последнее обстоятельство ограничивает понижение стабильности MgH₂ при значительном увеличении содержания легирующего металла. Показано, что в случае, когда переходный металл с ОЦК структурой не образует бинарных сплавов с магнием, на границе раздела наблюдается стабилизация ОЦК фазы магния. Установлено, что равномерное распределение водорода по тетраэдрическим междоузлиям, а также наименьший диффузионный барьер между этими позициями и наибольший коэффициент диффузии водорода в ОЦК фазе Mg может объяснить увеличение диффузивности водорода и ускорение его кинетики сорбции. В случае добавления ниобия в магний автором предложена детальная схема фазовых превращений в гидридах магния. Следует отметить результаты, полученные для разупорядоченных сплавов Ti-V-Cr с ОЦК структурой. Благодаря сочетанию методов ядерного магнитного резонанса и методов теории функционала плотности автору удалось показать, что при наводороживании таких сплавов обнаруживается фазовый переход ОЦК→ГЦК, тогда как для некоторых сплавов наблюдался переход в промежуточную ОЦТ фазу. В рамках метода суперячеек Шеляпиной М.Г. была разработана методика, позволяющая рассчитывать энергии растворения водорода в разупорядоченных сплавах, а также миграционные барьеры и коэффициент диффузии. При этом, было показано, что диффузивность водорода сильно зависит от локального состава сплава и существенно возрастает с увеличением

концентрации ванадия. Установлено, что добавление нескольких процентов сплава Zr-Ni приводит к увеличению кинетики сорбции водорода. Данный эффект связывается с микроструктурированием сплава Ti-V-Cr.

В целом Шеляпиной М.Г. получены новые интересные результаты, имеющие как научную, так и практическую значимость. Выявленные тенденции при легировании переходными металлами позволяют продвинуться в понимании доминирующих факторов, обуславливающих увеличение кинетики сорбции водорода и понижении стабильности гидрида магния. Впервые проведено детальное изучение фазовых превращений в гидридах неупорядоченных сплавов Ti-V-Cr и изучены диффузионные свойства водорода. Практическая значимость диссертационной работы Шеляпиной М.Г. обусловлена установлением конкретных примесей, улучшающих водородонакопительные свойства изученных материалов, а также факторов, лежащих в основе данного поведения. Кроме того, автором предложен состав композитного материала $Ti_{0.23}V_{0.5}Cr_{0.27} + 4 \text{ вес.}\% Zr_7N_{10}$, который может сочетать большую обратимую емкость водорода и высокую кинетику его сорбции.

Результаты, полученные Шеляпиной М.Г., представляются достоверными, поскольку все экспериментальные исследования проводились на высоком профессиональном уровне с использованием современного оборудования и комбинации различных методов ядерного магнитного резонанса, а также теоретические расчеты проводились современными методами теории функционала электронной плотности, такие как полно-потенциальный метод линейаризованных присоединенных плоских волн, метод Коринги-Кона-Ростокера в приближении когерентного потенциала в сочетании с суперячеечным и кластерным подходами. Достоверность результатов подтверждается согласием экспериментальных и теоретических результатов, полученных непосредственно Шеляпиной М.Г., а также с данными других авторов.

Автореферат написан хорошим научным языком, положения, выносимые на защиту, и основные выводы сформулированы четко и ясно. Основные результаты диссертационной работы изложены в 23 статьях в реферируемых научных журналах и трех монографиях, а также докладывались на 43 российских и международных научных конференциях. Настоящие исследования неоднократно были поддержаны грантами РФФИ, Министерства образования и науки РФ, а также зарубежными грантами.

В то же время работа не лишена недостатков.

Из автореферата остается неясным, как автор определял, что те или иные примеси (Fe, Co, стр. 12) влияют на повышение температуры выхода водорода и потери емкости. Кроме того, следует отметить использование в автореферате жаргонизмов, например слово «интерстиция» вместо общепринятого «междоузлие». Однако указанные замечания ни в коей мере не снижают общей положительной оценки работы и не затрагивают ее основные положения.

По актуальности проблемы, объему и научному уровню выполненных исследований, представленная диссертационная работа «Структура, стабильность и динамика многокомпонентных гидридов металлов по данным теории функционала плотности и ядерного магнитного резонанса» удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор Шеляпина Марина Германовна заслуживает присвоения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Кулькова Светлана Евгеньевна
доктор физико-математических наук, профессор,
главный научный сотрудник
Лаборатории физики нелинейных сред
Института физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук
634055, г. Томск, пр. Академический, 24
(3822) 49-18-81, root@ispms.tomsk.ru, www.ispms.ru



9.04.2018

ЗАВЕРЯЮ УЧЕНЫМ
СЕКРЕТАРЬ ИФПМ СО РАН
Н. Ю. МАТОЛЫГИНА