

ВІДГУК

офіційного опонента – завідувача кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет», доктора хімічних наук, професора Барчія Ігоря Євгеновича на дисертаційну роботу Зінько Ліани Андріївни на тему «Системи Hf–Re–{Al, Si}: фазові рівноваги, кристалічні структури та властивості фаз», подану на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

Актуальність теми дисертації.

Пріоритетним напрямком розвитку сучасного неорганічного матеріалознавства є одержання нових функціональних матеріалів з комплексом необхідних фізико-хімічних, електрофізичних та механічних властивостей для потреб електронної техніки. Значна увага науковців зосереджена на створенні енергозберігаючих технологій, які забезпечують енергетичну незалежність України. В останні роки швидкими темпами розвивається хімія інтерметалічних сполук на основі *d*-металів, які, завдяки високій термічній та корозійній стійкості, міцності, пластичності, є перспективними для практичного використання як конструкційні матеріали, а також для хімічних джерел струму та термоелектриків. Залучення до їх складу *p*-елементів III-IV груп сприяє розширенню класу нових матеріалів з надзвичайно цікавими функціональними властивостями.

Дослідження характеру взаємодії компонентів у потрійних системах Hf–Re–{Al, Si}, щодо визначення складу та умов формування проміжних бінарних та тернарних сполук, встановлення концентраційних меж існування твердих розчинів на їх основі, виявлення взаємозв'язку між кристалічною будовою, природою хімічного зв'язку та їх фізико-хімічними, електрофізичними, оптичними властивостями створюють теоретичний базис цілеспрямованого вибору раціональних складів для одержання нових матеріалів з передбачуваними властивостями для практичного застосування. Все це переконливо засвідчує, що дисертаційна робота Зінько Ліани Андріївни «Системи Hf–Re–{Al, Si}: фазові рівноваги, кристалічні структури та властивості фаз» є *актуальною*, має вагоме як *теоретичне*, так і *практичне* значення.

Актуальність дисертаційного дослідження також підтверджується тим, що воно виконувалось у відповідності до держбюджетних тем кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка: «Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення» (номер державної реєстрації 0118U003609, 2018-2020 рр.), «Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення високоефективних матеріалів» (номер державної реєстрації 0121U109766, 2021-2023 рр.).

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Серед результатів, отриманих у дисертаційній роботі Зінько Л.А., за науковою новизною, на мою думку, заслуговують особливої уваги такі основні пункти:

- Вперше за результатами дослідження методами рентгенівського фазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної

рентгенівської спектроскопії подвійних та потрійних сплавів (44 зразки у алюміній-вмісній та 40 зразків у силіцій-вмісній системах) дано комплексну характеристику фізико-хімічної взаємодії у потрійних системах Hf–Re–Al, Hf–Re–Si та побудовано ізотермічні перерізи їх діаграм стану при 1000°C у повному концентраційному інтервалі.

- У системі Hf–Re–Al вперше зафіксовано утворення тернарної сполуки $\text{Hf}_5\text{Re}_2\text{Al}_2$, структура якої належить до типу Hf_5CuSn_3 з періодами кристалічної ґратки ($P6_3/mc$, $a = 8,0738(6)$, $c = 5,7012(11)$ Å). Встановлено, що в системі на основі бінарних сполук HfRe_2 та HfAl_2 формуються обмежені тверді розчини заміщення $\text{HfRe}_{2-0,88(1)}\text{Al}_{0-1,12(1)}$ та $\text{HfAl}_{2-1,74(1)}\text{Re}_{0-0,26(1)}$ із невпорядкованим розміщенням атомів Al/Re. Кристалохімічні дослідження дифракційним методом порошку показали, що сплави твердих розчинів кристалізуються у структурному типі MgZn_2 (просторова група $P6_3/mmc$) із зміною періодів ґратки $a = 5,239\text{--}5,2443(2)$, $c = 8,584\text{--}8,5281(4)$ Å (ТР $\text{HfRe}_{2-0,88(1)}\text{Al}_{0-1,12(1)}$) та $a = 5,250\text{--}5,2545(3)$, $c = 8,680\text{--}8,5660(4)$ Å (ТР $\text{HfAl}_{2-1,74(1)}\text{Re}_{0-0,26(1)}$).
- У потрійній системі Hf–Re–Si зафіксовано існування трьох тернарних сполук: HfReSi_2 (структура типу ZrCrSi_2 , $Pbam$, $a = 9,1271(3)$, $b = 10,0356(4)$, $c = 8,0708(3)$ Å), HfReSi (ZrNiAl , $P-62m$, $a = 6,9240(2)$, $c = 3,3890(1)$ Å) і $\text{Hf}_{10,26(3)}\text{Re}_{2,74(3)}\text{Si}$ ($\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{V}$, $P6_3/mmc$, $a = 8,5835(12)$, $c = 8,7135(13)$ Å). Перші дві тернарні фази характеризуються впорядкованим розміщенням атомів, а в третій фазі спостерігається часткове невпорядкування Hf/Re. Бінарні сполуки $\text{Hf}_5\text{Re}_{24}$ і HfRe_2 характеризуються високою розчинністю силіцію – 11 і 16 ат. % Si, відповідно. Встановлено, що твердий розчин на основі бінарної сполуки HfRe_2 утворюється за механізмом заміщення. Сплав ТР, який описується кристалохімічною формулою $\text{HfRe}_{1,78}\text{Si}_{0,22}$, кристалізується у структурному типі MgZn_2 з параметрами ПГ $P6_3/mmc$, $a = 5,2253(2)$, $c = 8,5497(4)$ Å.
- Ретельно проведений кристалохімічний аналіз показав, що структури тернарних силіцидів належать до класу структур з тригонально-призматичною координацією атомів найменшого розміру (Si) і мають шарувату структуру. Типовим поліедром (d -металів) для атомів Re є ікоседр, а атомів Hf – пентагональна призма з додатковими атомами. Структура сполуки $\text{Hf}_5\text{Re}_2\text{Al}_2$ є частково невпорядкованим варіантом типу Hf_5CuSn_3 . Координаційними багатогранниками атомів Hf у положенні $6g$ (Hf1) є 15-вершинники, атомів Hf у положенні $4d$ (Hf2) та атомів Re – 14-вершинники Франка-Каспера, атомів статистичної суміші Al/Re – тришаркова тригональна призма, утворена виключно атомами Hf. Гексагональні канали у структурі тернарної сполуки $\text{Hf}_5\text{Re}_2\text{Al}_2$ формують усі сорти атомів (Hf, Re, Al).
- Вимірювання твердості зразків систем Hf–Re–Al і Hf–Re–Si показало, що вони характеризуються високими показниками мікротвердості (в межах 922÷1675 HV), яка зростає зі збільшенням вмісту Re в них. Також, силіцій-вмісні інтерметаліди характеризуються більшими значеннями мікротвердості ніж алюміній-вмісні аналоги (783 HV для $\text{Hf}_5\text{Re}_2\text{Al}_2$, 1675 HV для $\text{Hf}_5\text{Re}_{21}\text{Si}_3$).

- Вперше квантово-хімічними методами на основі теорії густини функціоналу (DFT) розраховано електронні структури бінарних сполук HfRe_2 і HfAl_2 та змодельованої впорядкованої фази $\text{Hf}(\text{Re}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2$, що дало можливість визначити тип хімічного зв'язку в інтерметалідах. Показано, що домінуючим є металічний тип (відсутність забороненої зони) із незначним внеском ковалентної складової (наявність «псевдощілини» біля рівня Фермі на графіках TDOS), яка зумовлюється наявністю p -елемента у їх складі. Для сполуки HfRe_2 інтенсивні смуги навколо енергії Фермі в основному відповідають d -станам атомів Re. За вищих енергій відбувається гібридизація d -станів Hf. Вище рівня Фермі смуги відповідають в основному p -станам атомів Re. Для сполуки HfAl_2 TDOS поблизу рівня Фермі відповідають головним чином локалізованим d -станам Hf з незначним внеском від p -станів Al і Hf. Крім того, гібридизація p -станів Al і d -станів Hf призводить до виникнення ковалентного зв'язку. Для ТР $\text{Hf}(\text{Re}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2$ в околі нижче рівня Фермі проявляється значний вплив як p -електронів атомів Al, так і d -електронів атомів Re.
- Вперше показано, що вирішальний вплив на характер температурних залежностей коефіцієнта термо-е.р.с. та електроопору фаз $\text{HfRe}_{2-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Al}, \text{Si}$) зі структурою типу MgZn_2 відіграє природа p -елемента Al або Si.
- Вперше встановлено, що електродні матеріали на основі зразків системи Hf-Re-Al піддаються оборотному електрохімічному гідруванню/дегідруванню. Прототип акумулятора з електродом на основі сплаву $\text{Hf}_{30}\text{Re}_{15}\text{Al}_{55}$ характеризується питомою розрядною ємністю 68 мА·год/г і номінальною розрядною напругою 1,35 В.

З **практичної точки зору**, одержані результати з встановлення характеру фізико-хімічної взаємодії в системах Hf-Re-Al і Hf-Re-Si , синтезу нових інтерметалічних сполук та твердих розчинів на їх основі, визначення кристалічної будови розширюють фундаментальні знання в галузі неорганічної хімії щодо особливостей взаємодії компонентів в системах за участю перехідних d -металів та p -елементів III-IV груп і слугують науковою основою для пошуку перспективних матеріалів з прогнозованими властивостями для потреб електронної техніки. Наведений у роботі аналіз фазових рівноваг у досліджуваних багатокомпонентних системах та зміни кристалохімічних параметрів проміжних складних сполук дають можливість прогнозувати характер фізико-хімічної взаємодії в споріднених системах, а також може бути використаний як довідниковий матеріал фахівцями в галузі неорганічного матеріалознавства. Діаграми стану потрібних систем $\text{Hf-Re}\{-\text{Al}, \text{Si}\}$ будуть внесені в базу даних ASM Alloy Phase Diagram Database (США, Швейцарія, Японія). Кристалографічні параметри тернарних фаз поповнять базу даних Pearson's Crystal Data (США, Швейцарія).

Достовірність отриманих у роботі нових даних, їх новизна і наукова вагомість не викликають сумнівів. Це підтверджується багаточисельними дослідженнями, результати яких мають високу відтворюваність, застосуванням сучасних методів наукових досліджень при одержанні і обробці даних, залученням теоретичних методів і співставлення отриманих результатів з наявними у літературі (у тому числі кристалохімічних базах даних).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Порівняння висновків, одержаних на основі результатів, здобутих різними сучасними методами досліджень, а також співставлення з результатами інших наукових дослідницьких груп для об'єктів подібного типу (інтерметалідів за участю *d*- та *p*-металів III, IV груп), забезпечує об'єктивність і збалансованість проведеного аналізу і зроблених на його основі висновків.

Отже, поставлене в дисертаційній роботі наукове завдання виконано повністю, інтерпретація результатів проведена на високому науковому рівні, здобувачка повною мірою оволоділа методологією наукової діяльності.

Оцінка змісту дисертації, завершеності та дотримання принципів академічної доброчесності.

За своїм змістом дисертаційна робота здобувачки Зінько Л.А. повністю відповідає освітньо-науковому рівню зі спеціальності 102 Хімія. Представлена дисертаційна робота є завершеною науковою працею в межах поставлених задач і свідчить про наявність особистого внеску здобувачки у науковий напрям 102 Хімія.

Ознайомившись із звітом подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на академічну доброчесність (Unicheck Similarity Report ID 1015866107 від 23.10.2023 р.), можна зробити висновок, що дисертаційна робота Зінько Л.А є результатом самостійних досліджень, не містить елементів фальсифікації, компіляції, плагіату, запозичень та цитувань без відповідного посилання на першоджерело.

Мова та стиль викладення результатів.

Дисертаційна робота складає дуже приємне враження, написана гарною українською мовою, добре оформлена, містить наглядні ілюстрації. Викладення матеріалу є послідовним, логічним, супроводжується обґрунтованими висновками.

Дисертація складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, 4-х розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації складає 142 сторінки (з них 7 сторінок додатків), містить 71 рисунок (4 рисунки у додатках) та 44 таблиці.

У *вступі* до дисертації міститься інформація про актуальність тематики наукового дослідження, мету, завдання, об'єкт та предмет дослідження, основні пункти, які визначають наукову новизну та практичну значимість роботи. У вступі також вказано зв'язок роботи з науковими програмами, темами, проектами, що виконувалися в університеті, охарактеризовано особистий внесок здобувачки, вказано основні публікації за темою дослідження та наукові конференції, на яких пройшли апробацію результати досліджень.

У *першому розділі* проаналізовано літературні відомості щодо характеру фізико-хімічної взаємодії компонентів та описано діаграми стану подвійних систем Hf–Re, Hf–{Al, Si}, Re–{Al, Si} та споріднених із досліджуваними потрійних систем {Ti, Zr, Hf}–{Mn, Re}–{B, Al, Ga, In, C, Si, Ge, Sn, Pb}, представлені кристалохімічні дані бінарних та тернарних сполук, що в них утворюються, зроблено припущення щодо характеру взаємодії у системах Hf–Re–Al і Hf–Re–Si.

Другий розділ присвячено огляду способів синтезу бінарних і тернарних сплавів, сполук, твердих розчинів на їх основі шляхом спікання вихідних елементарних компонентів високої чистоти в електродуговій печі з подальшим гомогенізуючим відпалом за 1000°C; експериментальних методів досліджень, які були використані при виконанні дисертаційної роботи: рентгенівського фазового та мікроструктурного аналізів для встановлення фазових рівноваг у досліджуваних системах; локального аналізу зразків методами рентгенівської спектроскопії для встановлення їхнього якісного та кількісного складу; рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) для дослідження кристалічних структур сполук та твердих розчинів; дослідження електрохімічних властивостей на двохелектродних прототипах хімічних джерел електричної енергії Swagelok-cell, потенціометричний метод відносно міді для встановлення температурних залежностей коефіцієнта термо-е.р.с., двозондовий метод вимірювання електроопору. Дослідження проводили на сучасних експериментальних установках, таких як дифрактометри ДРОН-2.0М (Fe $K\alpha$ проміння) та STOE Stadi P (Cu $K\alpha_1$ проміння), скануючі електронні мікроскопи PEMMA-102-02 з спектрометром ЕДАР і Tescan Vega 3 LMU з детектором Oxford Instruments SDD X-Max^N20, мікротвердометр NOVOTEST TC-МКВ, двоелектродні прототипи хімічних джерел електричної енергії Swagelok-cell. При обробці результатів широко застосовували програмно-розрахункові комплекси Powder Cell, STOE WinXPow, FullProf Suite, WinCSD. Розрахунки зонної структури здійснювали квантово-хімічними методами на основі теорії функціоналу густини (DFT), використовуючи пакет програм ElkV8.5.10. Все це засвідчує високу **достовірність** одержаних результатів.

У *третьому розділі* наведено результати експериментального дослідження фазових рівноваг у двох потрійних системах Hf–Re–Al, Hf–Re–Si, побудовано їх ізотермічні перерізи 1000°C.

У системі Hf–Re–Al підтверджено існування 13 бінарних сполук і встановлено утворення нової тернарної сполуки Hf₅Re₂Al₂. Бінарні сполуки HfAl₃, Hf₂Al₃, HfAl, Hf₄Al₃, Hf₃Al₂ та Hf₂Al практично не розчиняють Re. Розчинність Hf у сполуках Re₁₄Al_{54,75}, Re₄Al₁₁ і Re₂Al також є незначною. Розчинність алюмінію у сполуці Hf₂₁Re₂₅ не перевищує 5 ат. %. У системі Hf–Re–Al підтверджено існування 11 бінарних сполук: Hf₅Re₂₄, HfRe₂, Hf₂₁Re₂₅, HfSi₂, HfSi, Hf₅Si₄, Hf₅Si₃, Hf₂Si, Re₄Si₇, ReSi і Re₂Si та трьох тернарних сполук HfReSi₂ (СТ ZrCrSi₂), HfReSi (СТ ZrNiAl) і κ -фази (СТ Hf₉Mo₄B). Найбільш протяжні тверді розчини утворюються на основі бінарних сполук HfRe₂ та Hf₅Re₂₄.

Визначено кристалічну структуру тернарних сполук Hf₅Re₂Al₂ (СТ Hf₅CuSn₃), HfReSi₂ (СТ ZrCrSi₂), HfReSi (СТ ZrNiAl) і κ -фази (СТ Hf₉Mo₄B) та трьох твердих розчинів HfRe_{2-0,88(1)}Al_{0-1,12(1)} (СТ MgZn₂), HfAl_{2-1,74(1)}Re_{0-0,26(1)} (СТ MgZn₂), HfRe_{1,78}Si_{0,22} (СТ MgZn₂).

Представлено результати щодо вивчення мікротвердості, зонної структури температурних залежностей термо-е.р.с. та електропровідності для бінарних сполук та фаз HfRe_{2-x}M_x (M = Al, Si) зі структурою типу MgZn₂.

У *четвертому розділі* наведено обговорення результатів експерименту, дано порівняльну характеристику досліджених багатокомпонентних систем між собою

та із спорідненими, розглянуто закономірності кристалічної та електронної структури складних інтерметалічних алюмінідів і силіцидів, проаналізовано зміну типу хімічного зв'язку.

Представлені **висновки** відображають новизну одержаних результатів.

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи.

Наукові результати дисертації висвітлені у 4 фахових наукових публікаціях здобувачки, серед яких 2 статті у виданнях, включених до наукометричної бази даних Scopus.

Результати дисертації пройшли апробацію на 8 наукових фахових конференціях, серед них 5 міжнародні.

Таким чином, представлені в дисертаційній роботі наукові результати повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувачки.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

В цілому дисертаційна робота Зінько Ліани Андріївни справляє враження цілісного дослідження, виконаного на належному науковому рівні, яке, втім, не позбавлене окремих недоліків, серед яких варто звернути увагу на такі:

1. На ізотермічних перерізах, які представлені як в літературному огляді так і в експериментальній частині, не наведено розмірності концентрацій елементарних компонентів (ат.% або мас.%). Також слід було на рис. 3.1 та 3.4, окрім концентраційного складу, вказати фазовий склад досліджуваних сплавів (наприклад \circ – однофазний, \ominus – двофазний, \bullet – трифазний), що дає більш вичерпану інформацію про фазові рівноваги в системі (фазовий склад на рисунках із зображеннями СЕМ, в таблицях 3.2 та 3.4 наведений для 22 сплавів системи Hf–Re–Al та 12 сплавів системи Hf–Re–Si).

2. При характеристиці фазових рівноваг у потрійній системі Hf–Re–Al авторка стверджує, що «зі співвідношенням компонентів $Hf:Re:Al = 9:4:1$ згідно з даними рентгеноспектрального аналізу встановлено існування нової сполуки приблизного складу $Hf_3Re_2Al_2$ », у якій співвідношення становить $Hf:Re:Al = 5:2:2$. Також, якщо за основу взаємодії у подвійних базисних системах взято діаграми стану Hf–Re (рис. 1.2) Hf–Al (рис. 1.1), Re–Al (рис. 1.4), то чому на ізотермічному перерізі потрійної системи (рис. 3.3) за температури 1000°C відсутня сполука $ReAl$ rt, яка утворюється за перитектичною реакцією при 1050°C ?

3. З якою метою при синтезі сплавів реній пресували у таблетки з порошку (стор. 45)? На мою думку, якщо всі складові компоненти були б порошкоподібному стані, твердотільна реакція при електродуговому сплавленні проходила більш енергійно і повно.

4. Потребує пояснення, чому у сплавах 8, 9, 10 (табл. 3.1, стор. 55) за результатами рентгеноспектрального аналізу спостерігається значне зменшення (практично в 2 рази) вмісту алюмінію у сплавах, що не є характерним для решти сплавів потрійної системи Hf–Re–Al.

5. У роботі зустрічаються певні неточності: елементарні компоненти на діаграмах стану і при описі інколи беруться у дужки (Hf), (Re), а інші бінарні та тернарні сполуки ні; склад сполуки $Re_{0,6}Al_{0,4}$ (стор. 25) слід представляти у вигляді Re_3Al_2 ; фази $Ti(Mn,Al)_2$ (стор. 29), $Hf(Re,Al)_2$ (стор. 55) слід представити у вигляді $TiMn_{2-x}Al_x$, $HfRe_{2-x}Al_x$ та деякі інші.

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними, носять дискусійний характер і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Висновок про дисертаційну роботу.

Вважаю, що дисертаційна робота здобувачки ступеня доктора філософії Зінько Ліани Андріївни на тему «Системи Hf–Re–{Al, Si}: фазові рівноваги, кристалічні структури та властивості фаз» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія. Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в пп. 6-9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Здобувачка Зінько Ліани Андріївни заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Офіційний опонент:

Заслужений діяч науки і техніки України,
доктор хімічних наук, професор,
завідувач кафедри неорганічної хімії УжНУ

Ігор БАРЧІЙ

Підпис доктора хімічних наук, професора Барчія І.Є. засвідчую:

Вчений секретар ДВНЗ
«Ужгородський національний університет»,
кандидат технічних наук, доцент

Олена МЕЛЬНИК