

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертацію Чорної Наталії Олегівни

«Взаємодія компонентів у системах {La, Gd}–{Mn, Fe}–Zn (фазові рівноваги, кристалічна структура та деякі властивості сполук)»

подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Актуальність теми дисертації. Дисертаційна робота Чорної Н.О. присвячена вирішенню актуальної наукової задачі - дослідженню взаємодії компонентів у інтерметалічних системах {La, Gd}–{Mn, Fe}–Zn.

Пошук і одержання функціональних матеріалів з комплексом необхідних і прогнозованих властивостей є основою сучасного матеріалознавства і хімічного виробництва.

У роботі вдало поєднано дослідження взаємодії цинку із рідкісноземельними (La, Gd) та перехідними (Mn, Fe) металами шляхом побудови ізотермічних перерізів їхніх діаграм стану, визначення областей гомогенності, кристалічної та електронної структури виявлених фаз із дослідженнями їхніх електрохімічних та гідроген-сорбційних властивостей, що дало змогу виокремити перспективні матеріали для хімічних джерел електричної енергії. Тому, дисертаційна робота Чорної Наталії Олегівни є актуальною, має вагомое теоретичне і практичне значення.

Підтвердженням актуальності дисертаційної роботи є той факт, що виконана вона у межах держбюджетних тем кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка: «Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення» (номер державної реєстрації 0118U003609) та «Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення високоефективних матеріалів» (номер державної реєстрації 0121U109766) впродовж 2018-2023 років.

Обґрунтованість та достовірність наведених результатів у дисертації Н.О. Чорної ґрунтується на використанні сучасного обладнання, а самі дослідження виконано і проаналізовано на належному науковому рівні. Результати, узагальнення та висновки добре узгоджені.

Для виготовлення сплавів методами електродугової плавки та плавки в індукційних печах використано прості речовини високої чистоти з подальшим відпалюванням і гартуванням з метою їх гомогенізації. Елементний склад сплавів під час синтезу контролювали методом рентгенофлуоресцентного аналізу, морфологію поверхні - електронною мікроскопією у Центрі колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук». Фазовий склад досліджували

методом рентгенофазового аналізу, для визначення та уточнення кристалічної структури використано рентгеноструктурний аналіз.

Необхідно відзначити, що при дослідженні електрохімічного гідрування результати рентгенівської дифракції порошку добре узгоджуються з результатами енергетично-дисперсійного рентгенофазового аналізу та рентгенфлуоресцентної спектроскопії.

На основі фізико-хімічних характеристик елементів і експериментальних результатів дослідження кристалічної структури сполук проведено квантово-хімічні розрахунки електронної структури нових фаз, інтерпретовано розподіл електронної густини та кількісно оцінено типи хімічних зв'язків.

Практична значимість роботи. Висновки дисертанта щодо практичної значимості отриманих результатів є обґрунтованими. Загалом синтезовано і досліджено 127 сплавів у чотирьох системах. Отримані експериментальні дані про фазові рівноваги, структуру та властивості утворених сполук розширюють знання про взаємодію елементів у потрійних системах і є основою для пошуку нових перспективних матеріалів. Необхідно відмітити, що кристалографічні характеристики сполук двох сполук ($\text{LaMn}_{0,36}\text{Zn}_{4,64}$ - структурний тип PrNi_2Al_3 ; і $\text{LaMn}_{0,12}\text{Zn}_{4,88}\text{Hf}_{0,044}$ (структурний тип CaCu_5) внесені в базу Pearson's Crystal Data.

Оцінка змісту дисертаційної роботи. Дисертаційна робота написана логічно, отримані результати інтерпретовано на високому науковому рівні, оформлення відповідає існуючим вимогам.

Дисертаційна робота складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаної літератури (160 найменувань) та 6 додатків. Основний зміст роботи викладений на 109 сторінках друкованого тексту, містить 45 таблиць і 69 рисунків. Загальний обсяг роботи складає 232 сторінки.

Автореферат дисертації відповідає її змісту і охоплює основні положення та результати.

У вступі обґрунтовано вибір теми дослідження та її актуальність, визначено мету, основні завдання та напрямки досліджень. Висвітлено наукову новизну, практичне значення одержаних результатів та зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

У першому розділі наведені характеристики чистих компонентів, які використано для синтезу сполук досліджуваних систем $\{\text{La}, \text{Gd}\}-\{\text{Fe}, \text{Mn}\}-\text{Zn}$. Описано подвійні системи, що їх обмежують, наведені кристалографічні характеристики бінарних сполук цих систем та літературні дані про споріднені потрійні системи $\text{R}-\{\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}\}-\text{Zn}$ та $\text{R}-\{\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}\}-\{\text{Cd}, \text{Hg}\}$: проаналізовано взаємодії компонентів та особливості кристалічної структури тернарних сполук, які у них утворюються.

У *другому розділі* описано методики синтезу зразків методами спікання в електродугових та індукційних печах залежно від вмісту цинку, методики та обладнання для контролю складу сплавів під час синтезу, дослідження морфології поверхні, їх фазового складу і кристалічної структури. Докладно описано дослідження ефективності електрохімічного гідрування та вольтамперних характеристик хімічних джерел електричного струму в яких використано робочий електрод із синтезованого сплаву.

У *третьому розділі* представлено результати експериментального дослідження фазових рівноваг у потрійних системах, кристалічної структури утворених сполук, результати електрохімічного гідрування окремих фаз та вольтамперних досліджень, які ґрунтуються на великому масиві експериментальних даних.

Для дослідження потрійної системи La-Fe-Zn синтезовано 24 сплави, для системи La-Mn-Zn – 30, для системи Gd-Fe-Zn - 31 трикомпонентний та 3 двокомпонентні сплави, для системи Gd-Mn-Zn - 39 сплавів.

Встановлено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану у повному концентраційному інтервалі за температури 670 К для систем La-Fe-Zn і за температури 770 К для систем Gd-Fe-Zn, La-Mn-Zn і Gd-Mn-Zn.

У системі La-Fe-Zn підтверджено існування відомої раніше сполуки $\text{La}_2\text{Fe}_3\text{Zn}_{14}$, а за результатами уточнення кристалічної структури встановлено, що її склад відповідає формулі $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$ та має структуру типу $\text{Ce}_2\text{Al}_2\text{Co}_{15}$. У зразку $\text{La}_{11}\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{78}$ знайдено монокристал складу $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$, що кристалізується у власному структурному типі.

У системі La-Mn-Zn в області вмісту цинку >70 ат. % встановлено існування нової тернарної сполуки складу $\text{La}_2\text{Mn}_{2,25}\text{Zn}_{14,75}$, а в області вмісту лантану >70 ат. % виявили нову тернарну сполуку складу $\sim\text{La}_6\text{MnZn}$.

У системі Gd-Fe-Zn виявлено існування нової потрійної сполуки складу $\sim\text{Gd}_{13}(\text{Fe},\text{Zn})_{58}$, що кристалізується в надструктурі до бінарного типу $\text{Gd}_{13}\text{Zn}_{58}$.

У системі Gd-Mn-Zn виявлено існування двох нових тернарних сполук $\text{Gd}_2\text{Mn}_2\text{Zn}_{15}$ та GdMnZn , а також метастабільної фази приблизного складу $\sim\text{Gd}_{23}\text{Mn}_{46}\text{Zn}_{31}$, кристалічна структура та параметри комірки якої потребують встановлення.

Також цей розділ містить результати дослідження ефективності електрохімічного гідрування експериментально виготовлених зразків із додаванням легуючих компонентів, що кристалізуються у структурах п'яти типів: CsCl, KHg_2 , MgCu_2 , CaCu_5 , $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ і BaCd_{11} .

У *четвертому розділі* проаналізовано взаємодію компонентів у досліджених системах, порівняно ці системи між собою та з описаними в науковій літературі спорідненими системами. Розглянуто закономірності

утворення тернарних сполук, визначено вплив легуючого компонента на електрохімічні характеристики інтерметалідів. Ретельно охарактеризовано електронну структуру сполуки $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$, фаз “LaZn” та “LaMn” та новий структурний тип $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$. Інтерпретовано результати розрахунку функції електронної густини для пояснення хімічного зв'язку.

Детально розглянуто особливості електрохімічних властивостей фаз зі структурою MgCu_2 за результатами дослідження електрохімічного гідрування фаз $\text{GdFe}_{2-x}\text{M}_x$ та $\text{GdMn}_{2-x}\text{M}_x$.

У *додатках* наведено список наукових праць, в яких опубліковані основні результати дисертації та які засвідчують апробацію матеріалів дисертації, а також ілюстраційні матеріали результатів досліджень.

Повнота викладення матеріалу дисертації у наукових публікаціях. Представлені у дисертаційній роботі Н.О. Чорної результати повністю висвітлені у наукових публікаціях. Загалом за темою дисертаційної роботи опубліковано 27 наукових робіт: 5 у наукових фахових виданнях України і 1 у науковому журналі, що індексується міжнародною наукометричною базою даних Scopus. Результати пройшли апробацію на 22 наукових конференціях різного рівня.

Наукова новизна одержаних результатів. Дисертаційне дослідження Н.О. Чорної є новим і оригінальним. Автором вперше досліджено взаємодію цинку із рідкісноземельними та перехідними металами у потрійних системах $\{\text{La}, \text{Gd}\}-\{\text{Fe}, \text{Mn}\}-\text{Zn}$: встановлено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану у повному концентраційному інтервалі за температури 670 К і 770 К для систем $\text{La}-\text{Fe}-\text{Zn}$ та $\text{Gd}-\text{Fe}-\text{Zn}$, $\text{La}-\text{Mn}-\text{Zn}$ і $\text{Gd}-\text{Mn}-\text{Zn}$, відповідно.

Встановлено існування 10 нових тернарних сполук: методом монокристалу визначено структуру 4 нових тернарних фаз, методом порошку – 5 нових тернарних фаз та однієї метастабільної фази приблизного складу $\sim \text{Gd}_{23}\text{Mn}_{46}\text{Zn}_{31}$.

Для нової потрійної сполуки $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$, що кристалізується у структурі типу $\text{Ce}_2\text{Al}_2\text{Co}_{15}$, уточнено її дифрактограму, досліджено електронну структуру та функцію локалізації електронної густини. Встановлено, що тернарна сполука $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$ кристалізується у власному структурному типі, похідному від бінарного типу $\text{Ce}_3\text{Zn}_{22}$.

Досліджено процеси електрохімічного гідрування фаз і властивості сполук, що кристалізуються у структурах п'яти типів: CsCl , KHg_2 , MgCu_2 , CaCu_5 , $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ і BaCd_{11} . Вивчено вплив легуючого компонента на гідрогенсорбційні властивості фаз зі структурою MgCu_2 . Встановлено, що ємнісні характеристики і корозійна стійкість електродів на основі фаз $\text{GdFe}_{2-x}\text{M}_x$ і $\text{GdMn}_{2-x}\text{M}_x$ зростають максимально при легуванні нікелем, а найкращі гідрогенсорбційні характеристики демонструють фази зі структурами CaCu_5 , $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ та MgCu_2 .

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи Н.О. Чорної:

1. В анотації (ст. VI) у табл. 3 для фаз $Gd_{0,95}Na_{0,05}Fe_{2-x}Zn_x$ і $Gd_{0,95}Na_{0,05}Mn_{2-x}Zn_x$ наведено параметри комірки (a) без вказаного конкретного значення параметра x . У випадку заміщення цинку літієм спостерігається збільшення параметра (a) комірки. Чому тоді у випадку натріювання за сталого значення вмісту натрію у фазах параметр комірки (a) дещо зменшується?
2. У розділі 2.1.3 автор стверджує, що сплави системи La-Fe-Zn для гомогенізації відпалювали за температури 670 К. У пункті 3.1.3. (ст. 59) вказано, що зразок складу $La_{11}Fe_{11}Zn_{78}$ відпалювали за температури 770 К. Чим обумовлений вибір вищої температури, оскільки діаграма стану системи La-Fe-Zn (Рис. 3.2, ст. 53) побудована за температури 670 К?
3. Чому при дослідженні електрохімічного гідрування фаз у гальваностатичному режимі (розділ 3.5) використано різні струми (від 0,05 мА до 0,08 мА), а розрядження за струму 0,2 мА для всіх випадків?
4. Чому гідрування зразків фаз зі структурою KHg_2 (п. 3.5.2, ст. 100-101) проводили в гальваностатичному режимі впродовж 50 зарядно-розрядних циклів, а саме $La_{33,3}Mn_2Zn_{66,7}$ – впродовж лише 30?
5. Чому ефективність електрохімічного гідрування прототипу акумулятора (п. 3.5.4, ст. 119), що містив синтезовані автором сплави зі структурою типу $CaCu_5$ досліджували впродовж 30 циклів заряду-розряду, а сплав $La_{16,6}Mn_5Zn_{78,4}$ - впродовж 50 циклів?
6. При порівнянні результатів XRF аналізу зміни атомного складу зразків електродних матеріалів до та після гідрування (ст. 110-111, Рис. 3.35 та Рис. 3.36) було б доцільно використати функцію накладання спектрів, що покращило б візуалізацію отриманих результатів.
7. У роботі зустрічається низка технічних помилок. До прикладу, у табл. 3.1 (ст. 54) замість параметра (c) для сполуки $LaZn_{9,88}Fe_{2,12}$ наведено об'єм комірки, а замість параметра (b) параметра (c), за умови, що у таблиці 3.4. (ст. 60) для цієї ж сполуки наведено правильні значення; на рисунках деяких дифрактограм, а саме 3.5 (ст. 57), 3.11 (ст. 67), 3.19 (ст. 85) і 3.25 (ст. 95) – переплутані місцями позначки для розрахункової та експериментальної дифрактограми; на Рис. 3.33 e , ϵ (ст. 107) відсутні розрядні криві для випадку $GdMn_{2-x}Ni_x$, натомість продубльовано зарядні криві; помилково вказано не вірні посилання на рисунки на ст. 115 - «...відносно стабільність в катодній та анодній області зображені на рис. 3.40, б, г.», хоча ці результати наведено на Рис. 3.42, б, г; у списку

використаної літератури декілька посилань повторюються по два рази - 35 і 60, 36 і 83, 37 і 39, 42 і 43, 56 і 62, 114 і 140, 150 і 156.

Перелічені зауваження не впливають на загальний високий науковий рівень і практичну цінність дисертаційної роботи Чорної Н.О.

Заключна оцінка дисертаційної роботи. Дисертаційна робота Чорної Н.О. «Взаємодія компонентів у системах {La, Gd}–{Mn, Fe}–Zn (фазові рівноваги, кристалічна структура та деякі властивості сполук)» є завершеною науковою працею, в якій отримано нові науково-обґрунтовані результати, які розвивають науковий напрям синтезу нових неорганічних матеріалів з комплексом різнофункціональних властивостей і повністю відповідає спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія.

За актуальністю, науковою новизною, теоретичним і практичним значенням, достовірністю отриманих результатів і обґрунтованістю висновків дисертація Чорної Н.О. відповідає вимогам пунктів 9, 11, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року зі змінами, внесеними постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 р., № 1159 від 30 грудня 2015 р. та № 567 від 27 липня 2016 р., № 943 від 20 листопада 2019 р. та № 607 від 15 липня 2020 р. щодо кандидатських дисертацій, а її автор **Чорна Наталія Олегівна** заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук зі спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент

Завідувач кафедри фізичної, аналітичної
та загальної хімії

Національного університету

«Львівська політехніка»

доктор хімічних наук, професор

Павло ШАПОВАЛ

Вчений секретар

Національного університету

«Львівська політехніка»



Роман БРИЛИНСЬКИЙ