

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Чорної Наталії Олегівни «Взаємодія компонентів у системах $\{La, Gd\}-\{Mn, Fe\}-Zn$ (фазові рівноваги, кристалічна структура та деякі властивості сполук)», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія (102 – Хімічні науки).

Головним завданням сучасного неорганічного матеріалознавства є пошук нових функціональних матеріалів з комплексом необхідних фізико-хімічних, електрофізичних та механічних властивостей. Рідкісноземельні метали та сполуки на їх основі застосовуються у найрізноманітніших галузях, мають широке використання як каталізatori, леуючі добавки у сталях і сплавах, як магнітні матеріали, у виробництві оптичного скла та кераміки, нікель-металогідридних акумуляторів, пристроїв магнітного охолодження, електроніки, в атомній техніці, медицині тощо.

Останнім часом перед науковцями постає проблема синтезу нових матеріалів та вдосконалення їхніх хімічних та фізичних властивостей. Важливе значення надається сплавам на основі перехідних металів, легованих рідкісноземельними металами, які широко використовуються в різних галузях промисловості, зокрема в металургії, машинобудуванні, атомній техніці, радіoeлектроніці, хімічній промисловості та медицині. Вивчення взаємодії цинку із рідкісноземельними (La, Gd) та перехідними (Mn, Fe) металами, шляхом побудови ізотермічних перерізів їхніх діаграм стану при 670 К (система La-Fe-Zn) та 770 К (системи La-Mn-Zn, Gd-Fe-Zn, Gd-Mn-Zn), визначення областей гомогенності, кристалічної та електронної структури виявлених фаз, дослідження їх електрохімічних та сорбційних властивостей дозволяє вести цілеспрямований пошук нових перспективних матеріалів для хімічних джерел електричної енергії. Це підкреслює те, що дисертаційна робота Чорної Наталії Олегівни є *актуальною*, має як *теоретичне*, так і *практичне* значення.

Актуальність дисертаційної роботи Чорної Н. О. засвідчується тим, що вона виконана в рамках наукових напрямків кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету ім. Івана Франка у відповідності з державними науково-технічними програмами Міністерства освіти і науки України в рамках держбюджетних тем: “Енергоємні електроди на основі інтерметалідів для літєвих і металогідридних батарей” (номер державної реєстрації 0113U003056), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (номер державної реєстрації 0115U003257), “Нові інтерметаліди як основа енергоефективних матеріалів” (номер державної реєстрації 0117U007192), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (номер державної реєстрації 0118U003609), “Нові інтерметаліди: синтез, хімічний і структурний тюнінг для забезпечення високої енергоефективності” (номер державної реєстрації 0121U107937).

Дисертаційна робота Чорної Наталії Олегівни «Взаємодія компонентів у системах $\{La, Gd\}-\{Mn, Fe\}-Zn$ (фазові рівноваги, кристалічна структура та деякі властивості сполук)» складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів (наведено обговорення літературних даних, методики експериментального дослідження, представлено результатів теоретичних і експериментальних досліджень та їх обговорення), висновків, переліку використаних літературних джерел та додатків, викладена на 232 сторінках (з них 109 сторінки основного тексту та 6 додатків.), містить 69 рисунків, 45 таблиць, список використаних джерел складається із 160 найменування.

У *вступі* обґрунтовано актуальності теми дослідження, сформульовано мету роботи, визначено задачі, обґрунтовано зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, надано відомості про їхню апробацію та публікації результатів дисертації.

У *першому розділі* роботи проаналізовані вихідні компоненти та фазові рівноваги у подвійних та потрійних системах. Для всіх бінарних систем наведено діаграми стану, для деяких приведені узагальнені діаграми ($Gd-Zn$, $Gd-Fe$ і $Mn-Zn$), оскільки для деяких з них існують декілька варіантів, що є відмінними як за кількістю знайдених подвійних сполук, так і за складом та температурними межами їхнього існування. Приведений аналіз споріднених потрійних систем $R-\{Mn, Fe, Co, Ni, Cu\}-Zn$ і встановлено, що системи $R-\{Mn, Cu\}-Zn$ є мало досліджені. У інших споріднених системах спостерігається утворення протяжних розчинів заміщення. Для системи $La-Ni-Zn$ характерні тверді розчини заміщення з максимальною протяжністю до 50 ат. % (для фази $LaNi_5$). Для системи $La-Co-Zn$ максимальну протяжність має твердий розчин заміщення на основі $LaCo_{13}$ – до 20 ат. % розчинення третього компонента, $LaZn_5$ має дещо меншу – 18 ат. %. При порівнянні системи $Ce-\{Fe, Co, Ni, Cu\}-Zn$, видно, що найпротяжніші розчини заміщення характерні для систем з Cu ($CeCu_2 \sim 60$ ат.%, $CeCu \sim 45$ ат. %, $CeZn \sim 35$ ат. %, $CeZn_2 \sim 30$ ат. %, $CeZn_5 \sim 25$ ат. % тощо) та Ni ($CeZn_5 \sim 35$ ат. %, $CeNi_5 \sim 30$ ат. %, $CeNi_2 \sim 18$ ат. %, $CeNi \sim 15$ ат. % тощо), менш протяжні для систем з Co ($CeZn \sim 25$ ат. %, $CeCo_2 \sim 20$ ат. %, $CeZn_5 \sim 20$ ат. % тощо), а для систем з Fe значно менші ($CeFe_2 \sim 6$ ат. % тощо). Така ж тенденція спостерігалася для систем $Gd-\{Co, Ni\}-Zn$ та $Tb-\{Fe, Co, Ni, Cu\}-Zn$. У системах $R-\{Fe, Co, Ni, Cu\}-Zn$ простежується закономірність – протяжність твердих розчинів заміщення зростає зі збільшенням атомного радіусу перехідного металу. Більшість тернарних сполук систем за участю Zn є високосиметричними. Найпоширенішими структурними типами є $CaCu_5$, $AuBe_5$, Th_2Zn_{17} , $ZrNiAl$, $CeCr_2Al_{20}$, $La_6Co_{13}Ga$ тощо.

Другий розділ присвячений способам синтезу зразків, контролю їх складу та термічній обробці сплавів твердих розчинів на їх основі, експериментальних методів досліджень, які були використані при виконанні дисертаційної роботи. Дослідження фазових рівноваг та кристалічної структури проводили методами рентгенівської дифракції порошку, скануючої електронної мікроскопії,

кристалічну структуру деяких сполук встановлювали методом монокристалу. Аналізували результати рентгенівських спектрів, отриманих із використанням порошкового рентгенівського дифрактометра ДРОН-2.0 М (Fe K α -випромінювання) та RigakuMiniflex D600 (Cu K α -випромінювання). Уточнення параметрів елементарних комірок здійснювали у програмі Latcon. Експериментальні масиви інтенсивностей монокристалів одержували з допомогою автоматичних монокристалівних дифрактометрів XcaliburOxfordDiffraction (Mo K α -випромінювання) та Bruker PLATFORM/SMART APEX II CCD (Mo K α -випромінювання). Усі необхідні розрахунки здійснено методом повно-матричного уточнення з використанням пакету програм SHELXL-97. Скануючу електронну мікроскопію та енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію проведено на автоматичному скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega3 LMU, оснащеному енергодисперсійним рентгенівським мікроаналізатором. Рентгенофлуоресцентну спектроскопію зразків проводили з використанням лабораторного аналізатора ElvaXPro. Дослідження ефективності електрохімічного гідрування здійснено у прототипах хімічних джерел електричної енергії (ХДЕЕ) "Swagelok-cell". Циклічну вольтамперометрію та електрохімічну імпедансну спектроскопію проводили з використанням 3-електродного прототипу та потенціостатугальваностату від CH Instruments. Програмний пакет TB-LMTO-ASA дає можливість якісно та кількісно оцінити функцію електронної локалізації (ELF). Усе це засвідчує високу **достовірність** одержаних результатів.

У *третьому розділі* викладено результати експериментальних досліджень фазових рівноваг та ізотермічних перерізів діаграм стану в системах La-Fe-Zn при 670 К, La-Mn-Zn, Gd-Fe-Zn, Gd-Mn-Zn при 770 К. Досліджена кристалічна структура сполук $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$, $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$, $\text{La}_2\text{Mn}_{2,25}\text{Zn}_{14,75}$, $\text{LaZn}_{5-x}\text{Mn}_x$, $x = 0-0,36$, $\text{LaMn}_{0,42-0,38}\text{Zn}_{0,58-0,62}$, $\text{La}_3\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}$, $x = 0,25-0,30$, $\text{Gd}_2\text{Fe}_3\text{Zn}_{14}$, $\text{Gd}_{13}\text{Fe}_3\text{Zn}_{55}$, $\text{Gd}_2\text{Mn}_2\text{Zn}_{15}$, GdMnZn . Приведені результати електрохімічних досліджень, а саме, гідрування фаз зі структурою типу CsCl, KHg_2 , MgCu_2 , CaCu_5 , $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, BaCd_{11} . Показано результати впливу легуючого компонента на гідрогенсорбційні властивості фаз зі структурою MgCu_2 та дослідження корозійної стійкості електродів вольтамперометрією та електрохімічною імпедансною спектроскопією. Встановлено, що після електрохімічного гідрування, параметри комірки усіх фаз зростають, як результат включення водню в октаедричні пустоти структури; підтвердженням цього є відносне збільшення об'ємів елементарних комірок ($\Delta V/V = 0,706\%$)

У *четвертому розділі* наведено обговорення результатів експерименту, приведено особливості взаємодії компонентів у досліджуваних системах, а саме інтерпретацію електронної структури виявленої сполуки $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Zn}_{15}$ та фаз "LaZn" та "LaMn", описано новий структурний тип $\text{LaFe}_{2,12}\text{Zn}_{9,88}$ та особливості електрохімічних властивостей фаз зі структурою MgCu_2 .

Відомо, що характер взаємодії компонентів у потрійних системах залежить як від природи і фізико-хімічних властивостей вихідних компонентів, а також

характеру їх взаємодії у подвійних системах. Визначальними факторами, які впливають на взаємодію, є атомний радіус, електронегативність, електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня та кристалічна будова. Вихідні компоненти систем є типовими металами. Невелика різниця між радіусами атомів Fe і Zn, Mn і Zn ($r_{\text{Fe}} = 1,26 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mn}} = 1,30 \text{ \AA}$, $r_{\text{Zn}} = 1,33 \text{ \AA}$) та подібність їхніх електронних оболонок (d-метали) призводить до утворення бінарних сполук з протяжними областями гомогенності в системах Fe–Zn, Mn–Zn. Відмічено, що кристалічні структури відомих тернарних сполук у системах R– {Fe, Co, Ni, Cu, Mn}–Zn, як і чисті компоненти, є високо симетричними і кристалізуються переважно в кубічній, тригональній, тетрагональній або гексагональній сингоніях. Приведений розподіл найбільш поширених структурних типів у системах R– {Fe, Co, Ni, Cu, Mn}–Zn та представлена інформація щодо кількості сполук, а також відомості про дослідження фазових рівноваг у системах. У досліджених потрійних системах {La, Gd}–{Fe, Mn}–Zn встановлено існування 9 тернарних сполук постійного та змінного складів. Їхні кристалічні структури належать до 6 структурних типів. У всіх досліджуваних системах сплавів виявлена або підтверджена сполука, що кристалізується в структурі типу $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (ПГ R3m, СП hR57, лише у потрійній системі La–Fe–Zn зі структурою типу $\text{Ce}_2\text{Al}_2\text{Co}_{15}$).

Інтерметалічні сполуки рідкісноземельних металів з перехідними характеризуються високою здатністю до поглинання водню. Серед них бінарні сполуки складу RM_2 (СТ MgCu_2), RM_3 (СТ PuNi_3 або CeNi_3) та RM_5 (СТ CaCu_5). Ці сполуки починають сорбувати водень при тиску $\sim 10^{-1}$ МПа вже при кімнатній температурі. Дисертанткою проведено електрохімічне гідрування фаз $\text{GdFe}_{2-x}\text{M}_x$ та $\text{GdMn}_{2-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Mn, Co, Ni, Zn та Mg}$) показано, що параметри ємності зростають у ряду $\text{Zn} < \text{Mn} < \text{Mg} < \text{Co} < \text{Ni}$ для електродів на основі $\text{GdFe}_{2-x}\text{M}_x$ та в ряду $\text{Zn} < \text{Fe} < \text{Mg} < \text{Co} < \text{Ni}$ для електродів на основі $\text{GdMn}_{2-x}\text{M}_x$. Досліджено, що найкращу корозійну стійкість мають електроди з Co та Ni, які здатні пасивуватися в розчині електроліту.

Проведено електрохімічне літіювання та натріювання за низької густини струму ($0,1 \text{ mA/cm}^2$) при кімнатній температурі для дослідження електрохімічних реакцій $\text{GdFe}_{2-x}\text{Zn}_x$ та $\text{GdMn}_{2-x}\text{Zn}_x$ з літієм та натрієм та наведені цикли гальваностатичного заряду/розряду для сплавів, що містять Mn. Під час літіювання та натріювання вище зазначених фаз не спостерігали включення літію чи натрію у порожнечі структури. Літій заміщує атоми M-компонента у структурі, а натрій – атоми Gd.

Приведені *висновки* відображають новизну одержаних результатів та перспективи їх практичного використання.

Наукова новизна і достовірність результатів дисертаційної роботи Чорної Н.О. обґрунтовані чисельними експериментальними даними, одержаними за допомогою сучасних фізико-хімічних, кристалохімічних методів. Серед основних результатів роботи, які визначають її *новизну*, можна відмітити:

- Вперше визначено фазові рівноваги в потрійних системах $\{La, Gd\}-\{Fe, Mn\}-Zn$ та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем при 670 К (система $La-Fe-Zn$) та 770 К (системи $La-Mn-Zn$, $Gd-Fe-Zn$, $Gd-Mn-Zn$). Рентгенівським структурним аналізом встановлено кристалічну структуру 10 тернарних сполук: $LaMn_{0,42-0,38}Zn_{0,58-0,62}$ (СТ CsCl), $La_3Mn_xZn_{1-x}$, $x = 0,25-0,30$ (СТ Mg_3Cd), $Gd_{13}Fe_3Zn_{58}$ (СТ $Gd_{13}Zn_{58}$), $GdMnZn$ (СТ $CaIn_2$), $\sim Gd_{23}Mn_{46}Zn_{31}$ (невідомо структура), $LaZn_{12-x}Fe_x$, $x = 2,12$ (СТ власний), $La_2Mn_{2,25}Zn_{14,75}$ (СТ Th_2Zn_{17}), $Gd_2Fe_2Zn_{15}$ (СТ Th_2Zn_{17}), $Gd_2Mn_2Zn_{15}$ (СТ Th_2Zn_{17}) та $La_2Fe_2Zn_{15}$ (СТ $Ce_2Co_2Al_{15}$). Встановлено, що у системах $\{La, Gd\}-\{Fe, Mn\}-Zn$ утворюються обмежені тверді розчини заміщення на основі бінарних інтерметалідів, максимальна протяжність яких досягає 5 ат. % третього компонента.
- На основі квантово-хімічних розрахунків електронної структури для сполуки $La_2Fe_2Zn_{15}$ виявлено значну взаємодію між атомами Fe-Fe, яка забезпечує металічний тип провідності. Для бінарної сполуки $LaZn$ окрім металічного зв'язку характерним є посилення ковалентної взаємодії між атомами цинку ($-iCOHP(Zn-Zn) > 1$ eV) та утворення шарів з атомів $\{nLa^{\delta+}\}$ з частково позитивним зарядом.
- Кристалохімічний аналіз нових тернарних фаз $LaZn_{12-x}Fe_x$ ($x = 2,12$), $La_2Mn_{2,25}Zn_{14,75}$, $LaZn_{5-x}Mn_x$ ($x = 0,36$), $Gd_2Fe_2Zn_{15}$, $Gd_2Mn_2Zn_{15}$ та $La_2Fe_2Zn_{15}$ показав, що досліджені сполуки є спорідненими до структурного типу $CaCu_5$ та утворюють подібні структурні мотиви, які структурно можуть забезпечувати покращені гідрогенсорбційні властивості.
- Вперше на основі монокристалічних досліджень встановлено, що новий структурний тип $LaZn_{12-x}Fe_x$, $x = 2,12$ (ПГ $I41/amd$, $a = 8,9777(2)$ Å, $c = 21,4820(8)$ Å) можна вважати похідним за механізмом включення-заміщення від структурного типу Ce_3Zn_{22} (ПГ $I41/amd$) або структурою заміщення від типу $ThMn_{12}$ (ПГ $I4/mmm$).
- Дослідження ефективності електрохімічного гідрування сплавів систем $\{La, Gd\}-\{Fe, Mn\}-Zn$ показало, що найкращі гідрогенсорбційні характеристики демонструють фази зі структурами типів $CaCu_5$, Th_2Ni_{17} та $MgCu_2$. Гідрогенсорбційні властивості залежать від кристалічної структури фази та її хімічної стійкості в середовищі електроліту. Номінальна напруга розряду для прототипів хімічних джерел електричної енергії з електродами на основі досліджених сплавів є в межах 1,0-1,3 В, що є типовим значенням для нікель-металогідридних акумуляторів.
- Методами циклічної вольтамперометрії та електрохімічної імпедансної спектроскопії встановлено, що легування нікелем покращує гідрогенсорбційні властивості та корозійну стійкість електроду на основі $GdFe_2$. Ємнісні характеристики електродів $GdFe_{2-x}M_x$ зростають за рахунок легування компонентом M в ряду $Zn < Mn < Mg < Co < Ni$ та в ряду $Zn < Fe < Mg < Co < Ni$ для

електродів на основі фаз $GdMn_{2-x}M_x$. Атоми гідрогену у структурі фаз Лавеса займають тетраедричні пустоти.

- Визначено механізми електрохімічного літіювання та натріювання багатокомпонентних фаз Лавеса GdM_2 : атоми літію заміщають атоми М-компонента в структурі, а під час натріювання атоми натрію заміщають атоми гадолінію, що добре узгоджується зі значенням радіусів атомів Li, Fe, Mn та Gd, Na.

Висновки щодо *практичної значимості* виконаних досліджень обґрунтованими. Експериментальні дані про фазові рівноваги у досліджених системах, структуру та властивості сполук, які в них утворюються, розширюють знання про взаємодію елементів у потрійних системах і є основою для пошуку нових перспективних матеріалів. Кристалографічні характеристики сполук $LaMn_{0,36}Zn_{4,64}$ (структурний тип $PrNi_2Al_3$, символ Пірсона hP6, просторова група P6/mmm) і $LaMn_{0,12}Zn_{4,88}H_{0,044}$ (структурний тип $CaCu_5$, символ Пірсона hP6, просторова група P6/mmm) внесені в базу Pearson's CrystalData (США, Швейцарія, Японія). Одержані результати можуть бути широко використані при викладанні спеціальних курсів на кафедрі неорганічної хімії ЛНУ ім. Івана Франка.

Високий *теоретичний* та *практичний* рівень дисертаційної роботи засвідчує список наукових публікацій здобувача – опубліковано 27 наукових праць: 5 статей та 22 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Зміст автореферату повною мірою охоплює основні положення та результати дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота написана логічно, інтерпретація експериментальних досліджень проведена на високому науковому рівні, оформлення відповідає існуючим вимогам.

До змісту дисертаційної роботи Чорної Н.О. є певні зауваження та побажання, а саме:

1. У дисертаційній роботі авторка, окрім традиційного наведення формул речовин, наприклад $La_2Fe_2Zn_{15}$, використовує для позначення складних сполук записи, наприклад: $LaZn_{9,8}Fe_{2,12}$ (стор.53) $LaFe_{2,12}Zn_{9,88}$ (стор.59), $La_2Mn_{2,25}Zn_{14,75}$ (стор.67) та інші. Хімічна сполука повинна характеризуватися сталим цілочисельним співвідношенням атомів елементів у формулі, нецілочисельні значення атомів слід використовувати для представлення «фаз змінного складу», позначення кристалохімічного складу сполуки, представлення складу сплаву твердого розчину, меж існування твердих розчинів на основі певної сполуки.

2. У методиках синтезу вказано, що для проведення досліджень було синтезовано по 1 г потрійних сплавів. Якщо для проведення РФА і структурних досліджень такої кількості достатньо, проте, чи була така кількість достатня для електрохімічних і вольтамперних досліджень.

3. На основі яких досліджень встановлено межі існування твердих розчинів фаз $\text{LaMn}_x\text{Zn}_{1-x}$, $x = 0,38-0,42$ і $\text{La}_3\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}$, $x = 0,25-0,30$ (Рис.3.9) та відсутність їх утворення на основі сполуки $\text{La}_2\text{Mn}_{2,25}\text{Zn}_{14,75}$, так як на Рис. 3.8 даним фазам відповідають по одному однофазному сплаву (26, 29 і 5 відповідно)?

4. Є певні зауваження та побажання щодо оформлення. Деякі підпункти (3.1.3, 3.2.4, 3.2.5, 3.3.1, 3.3.3, 3.5.2, 4.2.1, 4.2.2, 4.4) закінчуються або приведеною таблицею, або рисунком, що сприймається як незавершений результат. На рис.3.1, 3.8, 3.16 по різному представлено одно- та трифазні склади (слід було їх уніфікувати).

Проте вказані зауваження не стосуються основних положень та експериментальних результатів дисертаційної роботи Чорної Н.О. і не знижують її наукової цінності. Одержаний значний об'єм експериментальних даних, вагомі результати, їх інтерпретація на високому рівні дозволяє вважати дисертаційну роботу *закінченим науковим дослідженням*.

У дисертаційній роботі Чорної Н.О. розкрито важливу проблему в області неорганічної хімії, яка спрямована на одержання нових функціональних матеріалів з прогнозованими властивостями для потреб електронної техніки на основі комплексного поєднання теоретичних та експериментальних методів.

Дисертаційна робота відповідає спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія.

Подана до захисту дисертаційна робота **Чорної Наталії Олегівни** «Взаємодія компонентів у системах $\{La, Gd\}-\{Mn, Fe\}-Zn$ (фазові рівноваги, кристалічна структура та деякі властивості сполук)» за науковим рівнем, актуальністю, новизною одержаних результатів та їх інтерпретацією, фундаментальною та практичною значимістю, ґрунтовністю висновків повністю відповідає вимогам пунктів 9, 11, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року із наступними змінами, а також вимогам Міністерства освіти та науки України до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

10.05.2024 року

Офіційний опонент:

Кандидат хімічних наук, доцент
кафедри неорганічної хімії УжНУ

Зубака О.В.

Підпис кандидата хімічних наук, доцента Зубаки О.В. засвідчую:

Вчений секретар ДВНЗ

«Ужгородський національний університет»,

кандидат технічних наук, доцент



Мельник О.О.