

ВІДГУК*офіційного опонента**на дисертаційну роботу Кордана Василя Михайловича***«Синтез, структурні та електрохімічні характеристики інтерметалідів систем $\{La, Tb, Ti, Zr\}-Mg-\{Sn, Sb\}$ та твердих розчинів на основі Tb_2Ni_{17} »,***представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за**спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія*

Дисертаційна робота Кордана В.М. присвячена дослідженню фазових рівноваг у системах $\{La, Tb, Ti, Zr\}-Mg-\{Sn, Sb\}$, зокрема, для трьох із них La–Mg–Sn, Ti–Mg–Sn та Ti–Mg–Sb побудовано ізотермічні перерізи при 400 °С, виявленню існування нових складних фаз та областей гомогенності на основі більш простих сполук, встановленню чи уточненню кристалічної структури тернарних фаз, що в них утворюються, вивченню процесів літування, магніювання та гідрування ряду фаз, розрахунку функцій електронної локалізації тощо.

Виходячи з аналізу стану досліджень взаємодії компонентів у тернарних системах, фізико-хімічних властивостей фаз у процесі їх наповнення, можна вважати, що зазначені дослідження – актуальні та перспективні щодо пошуку нових матеріалів, зокрема, для прогнозування фізико-хімічної взаємодії у системах цього типу так і для розробки нових високоенергоємних електродних матеріалів для хімічних джерел струму.

Дисертаційна робота виконана в рамках наукового напрямку кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка та у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України за держбюджетними темами “Енергоємні електроди на основі інтерметалідів для літєвих і метологідридних батарей” (№ державної реєстрації 0113U003056), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (№ державної реєстрації 0115U003257), що свідчить про актуальність проблематики досліджень, викладених у дисертаційній роботі.

Представлена робота є викладена на 231 сторінці тексту. Містить 111 рисунків та 50 таблиць. Список літератури включає 255 найменувань. Структура дисертації відповідає вимогам МОН України до робіт такого рівня. Вона складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, основної частини, яка розділена на 5 розділів (огляд літератури, методика експерименту, двох розділів, у яких висвітлені результати експерименту та обговорення результатів), висновків, переліку використаних літературних джерел та додатків.

У вступі автор розкриває актуальність роботи, зв'язок її з науковими програмами, визначає мету і завдання дослідження, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Також він містить особистий внесок здобувача та результати апробації результатів роботи, короткі відомості про структуру і обсяг роботи.

Літературний огляд (перший розділ) включає відомості по проблемі дослідження, що охоплюють значний часовий період. Автором описуються діаграми стану подвійних систем, що обмежують досліджувані, раніше вивчені потрійні системи-аналоги, а також кристалічна структура бінарних та тернарних сполук, що в них утворюються. Викладена інформація стосується проблематики дослідження, носить стислий і вичерпний характер. Стыль написання є чітким. Проведено ґрунтовний аналіз літературних даних, на основі якого встановлено, що раніше системи вивчалися, в основному, лише на предмет утворення сполук, через це практично немає побудованих ізотермічних перерізів систем. Встановлено, що у вибраних для дослідження систем, є велика кількість сполук, що володіють у своїй структурі порожнотами, які придатні для інтеркаляції гідрогену чи літію.

У другому розділі приведена методика експериментальної роботи. Для виготовлення сплавів використовувалися високочисті елементи. Слід відзначити труднощі синтезу сплавів, у яких одним із компонентів виступає Mg. Тому, цілком закономірним і схвальним є застосування дисертантом різних методик синтезу сплавів, в залежності від вмісту Mg та використання цілого ряду методів контролю одержаних зразків. В цьому ж розділі приведений опис методів дослідження. Основним методом для побудови діаграм фазових рівноваг виступав

рентгенофазовий аналіз, результати якого підтверджувалися металографічним (скануюча електронна мікроскопія) та локальним рентгеноспектральним аналізами. Застосовувався також диференційно-термічний метод. Детально приведено методику рентгеноструктурного аналізу (метод порошку і метод монокристалу), розрахунку функції електронної локалізації, електрохімічного дослідження сплавів, вивчення магнітних властивостей. Вся експериментальна робота виконана на сучасному обладнанні.

Третій розділ присвячений результатам експериментального дослідження потрійних систем та структури сполук, які в них утворюються. Автором вперше на великій кількості сплавів досліджено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні діаграми стану при 400°C трьох потрійних систем {La, Ti}-Mg-Sn та Ti-Mg-Sb. В потрійних системах підтверджено раніше відомі тернарні сполуки та встановлено існування ряду нових сполук, для яких встановлено координати атомів та їх теплові параметри. Велика увага приділена твердим розчинам на основі бінарних сполук, як одним із кандидатів на подальшу інтеркаляцію і електрохімічне дослідження. Слід зауважити на широкому використанні для підтвердження результатів класичних методів, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії та диференційно-термічного аналізу. Одержані експериментальні результати є систематизовані у вигляді таблиць, які представлені як в основному тексті дисертаційної роботи, так і у додатках до дисертації. Виходячи із наведених результатів, можна стверджувати високий рівень проведеної експериментальної роботи.

Четвертий розділ цілком присвячений електрохімічним властивостям інтерметалідів. Проведена величезна робота із залученням великої кількості сполук по вивченню процесів лініювання, гідрування та магніювання як у чистих компонентів (для порівняння), так і ряду бінарних інтерметалідів. Були визначені величини твердих розчинів, одержані при цих процесах, їх порівняння із величиною твердих розчинів, одержаних при вивченні ізотермічних перерізів, проведено вивчення структури окремих фаз, отримано ряд спектральних залежностей, які характеризують ці фази і сам процес (зарядні криві, вольтамперограми,

поляризаційні криві, хронопотенціограми для великої кількості заряд/розрядних циклів) тощо.

П'ятий розділ присвячений обговоренню одержаних результатів. Автором приводиться аналіз характеру взаємодії у досліджених системах та їх порівняння із раніше вивченими аналогічними системами. Виділяються закономірності у їх характері взаємодії. Підтверджена кореляція між кількістю бінарних і тернарних сполук у системі. Їх утворення залежить не тільки від розмірного фактору, але й від електронного. Спільним для твердих розчинів на основі багатьох бінарних сполук є утворення статистичних сумішей (Mg, Sn(Sb)).

Особливий інтерес викликає підрозділ 5.2, в якому аналізується вплив легуючих компонентів на електрохімічні властивості сплавів. Встановлено, що здатність до заміщення компонентів сплаву на літій та зменшення ємності електродних матеріалів зростає у ряду $Mg < Al \approx Sn < Sb$. Процеси заміщення атомів р-елементу на Li супроводжується утворенням бінарних сполук. Встановлено, що найбільший вплив на корозійну стабільність сплавів та ефективність електрохімічних процесів здійснюють s- і р-елементи. Цікавими є результати розрахунку електронної структури, які показують часткове зміщення електронної густини до атомів Mg і Sn у сполуці $LaMgSn$, що може вказувати на деяку ковалентну взаємодію між ними.

Зроблені автором **висновки** стосуються усіх аспектів роботи, є лаконічними і відображають суть одержаних результатів.

На завершення необхідно додати, що перед дисертантом було поставлене обширне завдання, яке передбачало досить великий об'єм експериментальної (розробка синтезу сплавів, дослідження фазових рівноваг у складних системах, встановлення і уточнення кристалічної структури сполук, електрохімічні дослідження процесів гідрування, літіювання та магніювання) та теоретичної (розрахунки електронної густини, обговорення одержаних результатів) роботи. Поставлене завдання носить комплексний характер і вимагало від дослідника різнопланової фахової підготовки та ретельності при його виконанні. В цілому, дисертаційна робота Кордана Василя Михайловича справляє дуже позитивне

враження, вона є виконана на високому науковому рівні, містить значний об'єм експериментальних досліджень, результати викладені в ній є аргументованими. Основні результати роботи опубліковані у 24 наукових публікаціях, із яких 8 – статті у фахових вітчизняних та зарубіжних журналах (з них 2 у виданнях із імпакт-фактором). Вони пройшли достатню апробацію на наукових конференціях, в тому числі міжнародних. Зміст автореферату відображає в повній мірі основні положення дисертаційної роботи. Стиль написання є чітким, а сама робота є достатньо добре оформлена і вичитана. Автореферат та опубліковані праці **в достатній мірі відображають** результати та основні положення дисертаційної роботи, оформлення дисертації відповідає існуючим вимогам.

Проте, до роботи є декілька зауважень:

1. При дослідженні ізотермічного перерізу системи Ti–Mg–Sn, у двофазових та деяких трикомпонентних сплавах системи виявлено фазу, яка кристалізується у структурі модифікації Mg₂Sn, що існує при високому тиску. Як припускає здобувач, її стабілізація може бути викликана невеликою кількістю домішки або невеликою кількістю Ti, що включається в порожнечу. Проте, ізотермічний переріз, приведений на рис. 3.18, не містить цієї фази. Чи може її поява бути викликаною нерівноважністю окремих сплавів системи? Чи проводився повторний синтез цих сплавів при інших умовах?
2. Бінарна сполука LaMg₂ існує у відповідній бінарній системі у вузькому температурному інтервалі та розкладається евтектоїдно при 725 °С, тобто при температурі, вищій ніж та, при якій побудований ізотермічний переріз. Якщо ж вона присутня при 400 °С, внаслідок стабілізації атомами Sn, як вказує дисертант, то на ізотермічному перерізі вона повинна зображатися дещо інакше, ніж показано, зокрема, її область гомогенності повинна лежати тільки в концентраційному трикутнику. Якщо, вона присутня на бічній стороні, то окрім вказаної автором причини – стабілізації внаслідок незначної кількості домішок (а це питання чистоти використаних матеріалів) – може бути причина у нерівноважності сплавів цієї області, або ж правильності побудови бінарної системи, що, на мою думку, вимагає додаткового уточнення.

3. На рис. 3.5 приведена зміна параметрів елементарної комірки у твердому розчині $\text{LaSn}_{3-x}\text{Mg}_x$. Усі одержані значення параметрів добре вкладаються в прямолінійну залежність, тому не зрозуміло, чому дисертантом вона проведена дещо інакше. В цьому ж аспекті – чи розглядалася можливість направленості цього твердого розчину не в сторону LaMg_3 , а до сполуки Mg_2Sn ?
4. Важко погодитися із інтерпретацією даних високотемпературного рентгену зразка $\text{Ti}_{50}\text{Sn}_{50}$, згідно якого при $900\text{ }^\circ\text{C}$ на дифрактограмі фіксується розплав, та суміш $\beta\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ та олова.
5. Опис структури трьох сполук системи La-Mg-Sn , які були відомі раніше, слід було б дещо зменшити, оскільки це фактично ідентифікація відомих сполук, а дисертація і так є досить об'ємною.
6. На ст. 63 приведені результати розшифровки кристалічної структури $\text{La}_2\text{Mg}_{16.74}\text{Sn}_{0.14}$, яка є складовою твердого розчину на основі $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$. Як на метод монокристалу, який використовувався при дослідженні структури, дещо завеликими виглядають значення факторів достовірності (9.18 % і 23.03%). Чим це викликано?
7. В роботі зустрічаються окремі неточності. Наприклад, замість терміну «високотискава модифікація» (ст. 75) краще вживати термін «модифікація що існує при високому тиску»; вираз «ВТМ-модифікація» - тут модифікація уже закладена в аббревіатурі (ст. 82). Не зовсім вдалим, на мою думку, є вираз «при $200\text{ }^\circ\text{C}$ кристалізація бінарної сполуки Ti_2Sn_3 за твердофазними перетвореннями...» (ст. 82) – можливо тут краще було б вжити термін «перекристалізація». Також, підписи до рисунків на ст. 93, 111, 119, 127 та деяких інших містять «СЕМ-зображення та результати ЕДРС», хоча, по факту, на рисунках є тільки СЕМ-зображення.

Зроблені зауваження ні в якій мірі не зменшують наукової цінності представленої роботи. Дисертаційна робота **Кордана Василя Михайловича** «Синтез, структурні та електрохімічні характеристики інтерметалідів систем $\{\text{La}, \text{Tb}, \text{Ti}, \text{Zr}\}\text{-Mg}\text{-}\{\text{Sn}, \text{Sb}\}$ та твердих розчинів на основі $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17}$ », за актуальністю

теми, обсягом та рівнем виконаних досліджень, науковою новизною, практичним значенням отриманих результатів і висновків відповідає усім вимогам, які висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор – **Кордан Василь Михайлович** заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

кандидат хімічних наук, доцент,
декан хімічного факультету
Східноєвропейського національного
університету імені Лесі Українки

Парасюк О.В.

28 лютого 2018 року

