

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію 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} ”, представленої на здобуття вченого ступеня кандидата хімічних наук по спеціальності 02.00.01 - неорганічна хімія.

Актуальність теми. Дослідження діаграм стану, відкриття нових чи поглиблене дослідження вже відомих інтерметалічних сполук, встановлення їх кристалічної структури є основою для створення нових матеріалів з унікальними фізико-хімічними характеристиками. Важливим є і встановлення загальних закономірностей склад–структура–властивості оскільки такі взаємозалежності дозволяють робити прогнозованим пошук нових матеріалів. Проте в сучасному матеріалознавстві поряд зі знаннями про склад, структуру та властивості функціональних матеріалів відіграють велике значення і способи їх синтезу, технології приготування та попередньої обробки, а відповідно і дослідження стану поверхні, корозійної тривкості, циклічної стабільності, змін функціональних властивостей в процесі експлуатації (тобто ресурсу роботи) тощо. Останнє відноситься до електродних матеріалів в хімічних джерелах струму, які досліджує автор дисертаційної роботи.

Автором представленої дисертаційної роботи **досягнута поставлена мета**: синтезовано нові та вже відомі інтерметалічні сполуки і сплави в системах $\{La, Tb, Ti, Zr\}-Mg-\{Sn, Sb\}$; досліджено розчинність інших компонентів у бінарному інтерметаліді Tb_2Ni_{17} ; визначено фазовий склад сплавів та для деяких систем побудовано ізотермічні перерізи їхніх діаграм стану. Корданом В.М. знайдено ефективні методи синтезу сплавів, що містять магній, в залежності від вмісту легкого компоненту. Ним встановлено кристалічну та електронну структури низки сполук, вивчено електрохімічні процеси оборотного включення водню, літійу і магнію у кристалічні ґратки інтерметалідів та оцінено можливість використання синтезованих фаз в електрохімічних джерелах електричної енергії.

В представленій дисертаційній роботі присутні всі ланки ланцюга послідовного наукового пошуку “склад–структура–властивості”, вона є фундаментальною працею в галузі неорганічної хімії та матеріалознавства,

може служити довідниковим матеріалом зі структури та електрохімічних властивостей нових сполук та сплавів, її актуальність та цінність не викликає ніяких сумнівів.

У результаті виконаної роботи автором вперше досліджено взаємодію компонентів у потрійних системах La–Mg–Sn, Ti–Mg–Sn, Ti–Mg–Sb при 400 °С та побудовано відповідні ізотермічні перерізи діаграм стану; встановлено температуру утворення бінарної фази Ti_2Sn_3 та температуру поліморфного перетворення $\beta-Ti_6Sn_5 \leftrightarrow \alpha-Ti_6Sn_5$; вперше уточнено кристалічну структуру низки сполук та твердих розчинів методом порошку, кристалічну структуру 6 фаз визначено методом монокристалу; встановлено межі існування твердих розчинів на основі бінарних сполук; досліджено електрохімічні властивості сполук, що кристалізуються в структурних типах Mn_5Si_3 , $AuCu_3$, Th_2Ni_{17} , $CaCu_5$ тощо. Використовуючи результати розрахунку функції електронної локалізації, вперше проінтерпретовано тип хімічного зв'язку в 5-ти сполуках. Перераховані вище результати свідчать про **наукову новизну і значимість проведеної автором роботи**. Результати дослідження мають як фундаментальне так і прикладне значення. Вони можуть бути використані спеціалістами у галузі кристалохімії, матеріалознавства, фізики та хімії твердого тіла, відновлюваної енергетики.

Дисертаційна робота Кордана Василя Михайловича складається з вступу, 5-ти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатків. Вона викладена на 231 сторінці (основний зміст – 170 стор.), містить 50 таблиць та 111 рисунків. Список використаних літературних джерел нараховує 255 найменувань. За матеріалами дисертації зроблено 24 публікації (8 наукових статей у фахових вітчизняних та іноземних журналах, з них 2 статті у виданнях з імпаکت-фактором, та 16 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях).

У вступі автором обґрунтовується актуальність теми, ставиться мета і визначаються завдання досліджень. В літературному огляді (перший розділ) описано дані про діаграми стану подвійних та потрійних систем $P3M-M$, $P3M-Mg$, $Ti, Zr-M$, $Mg-M$, $P3M-Mg-M$ та кристалічні структури сполук, які утворюються в цих системах. Приведено аналіз даних по споріднених $Mg-M-M'$ системах. Окремий підрозділ присвячено характеристиці гідридів інтерметалічних сполук, які мають або можуть мати практичне застосування.

В другому розділі автором приведені дані про чистоту вихідних матеріалів, описано різні методи синтезу та термічна обробка сполук та сплавів та описані методики експериментальних досліджень. Про фундаментальний характер проведених досліджень свідчить список використаних методів: рентгеновський фазовий аналіз, уточнення кристалічної структури з порошкових та монокристальних даних, скануюча електронна мікроскопія та енергодисперсійна рентгеновська спектроскопія, диференціальний термічний аналіз (ДТА) та високотемпературна дифракція, газове гідрування сплавів, електрохімічні дослідження, магнітні поміри та квантово-хімічні розрахунки.

Основну частину роботи займає опис експериментальних результатів і їх обговорення. Вибравши для досліджень рентгенофазовий, рентгеноструктурний, ДТА, мікроструктурний та елементний аналізи дисертант одержав значний та достовірний експериментальний матеріал по фазовому складу та структурі синтезованих матеріалів. Результати дослідження потрійних систем La–Mg–Sn, Ti–Mg–Sn, Ti–Mg–Sb представлені у вигляді ізотермічних перерізів їх діаграм стану при 400 С°. Кристалічна структура сполук досліджувалась монокристальним та порошковим методами, при розшифровці структур використано сучасні комп'ютерні пакети програм FullProf Suite, CrysAlisRed та SHELX-97. Суттєву увагу дисертантом приділено аналізу закономірностей утворення подвійних та потрійних сполук в різних системах, кристалохімічній спорідненості сполук. Значна частина роботи присвячена дослідженню електрохімічних зарядно-розрядних характеристик сплавів та сполук, які включали різні хімічні процеси, а саме, літування, магніювання та гідрування. Саме в цій ділянці отримано ряд нових результатів як по властивостях конкретних матеріалів так і по загальних залежностях між зарядно-розрядними характеристиками та структурою сполук. Особливо тут слід відзначити визначення заповнення типу пустот від ступеня заряду-розряду для низки досліджуваних матеріалів, заміщення хімічних елементів в сполуці в процесі електрохімічного заряду та розпад сполук при високих ступенях заряду. Ці результати дають можливість підходити з поглибленим розумінням до інтерпретації властивостей не тільки досліджених сполук і сплавів але й цілих класів споріднених електродних матеріалів для різного типу хімічних джерел струму.

В обговоренні результатів роботи автор проводить аналіз взаємодії компонентів у досліджених системах, порівнює їх зі спорідненими і описаними в літературі системами $\{PZM, Ti\}$ -Mg-Sn та Ti -Mg-Sb. Позитивною характеристикою роботи є велика увага, приділена електрохімічним властивостям синтезованих матеріалів, що можуть застосовуватися як електродні матеріали в хімічних джерелах струму. Безперечно, що ці дані мають важливе практичне значення.

До дисертаційної роботи можна зробити наступні зауваження:

- 1) За даними зміни параметрів елементарної комірки (рис. 3.5 на стор. 58) проведено визначення області твердого розчину заміщення $LaSn_{3-x}Mg_x$. Проте незрозуміло яким методом автор проводив екстраполяцію зміни приведених параметрів. Візуально виглядає, що границя твердого розчину може сягати значно більших значень.
- 2) Результати дослідження системи La -Mg-Sn при $500\text{ }^\circ\text{C}$ з'явилися в друці незадовго до захисту дисертаційної роботи. Це свідчить про актуальність досліджень та щільність пошуку в цьому науковому напрямі. Вважаю, що авторові варто було проаналізувати особливості взаємодії компонентів при різних температурах відпалу для цієї системи на основі власних та літературних даних.
- 3) Ефективність кулонівської взаємодії є параметром, який автор часто використовує для характеристики матеріалів. Вважаю, що використання такого параметру можливе тільки з певними застереженнями, оскільки пряме визначення кількості втілених атомів не проводиться і в багатьох випадках є неможливим. Співвідношення $C_{\text{розр.}}/C_{\text{заряду}}$ не враховує всіх особливостей процесу втілення атомів в структуру матеріалу (особливо в процесах гідрування-дегідрування). Зокрема, частина водню може виділятися в газоподібній формі, а це неможливо зафіксувати при дослідженнях на прототипах ХДЕЕ.
- 4) Незрозумілою є причина використання великої кількості порівняльних електродів (Li при літуванні, вихідний сплав або Pt при гідруванні, Mg при магніюванні) - стор. 53 або $LiCoO_2$ при літуванні – стор. 105. Чому не використовувалися загальноприйняті порівняльні електроди для процесів електрохімічного гідрування в лужних розчинах – каломельний Hg/Hg_2Cl_2 або хлорсрібний $Ag/AgCl$?

5) Використання часу розряду для характеристики електроду не дає можливості проводити порівняння вказаних матеріалів з іншими, які приведені в цій дисертаційній роботі, та з літературними даними. Очевидно варто було би перераховувати значення часу на розрядну ємність (враховуючи струм розряду та масу активної складової електроду). Такі значення приведені тільки для вибраних сплавів в таблицях та на рис. 4.16.

Вказані зауваження не применшують цінності отриманих науково обґрунтованих результатів та хорошого враження від представленої на захист дисертаційної роботи, яка є об'ємним і завершеним дослідженням. Автореферат відображає основний зміст дисертації. Дисертаційна робота відповідає вимогам п. 9, 11, 12 "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, із змінами № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567 від 27.07.2016, а також відповідає вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, і тому її автор Кордан Василь Михайлович **заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.**

Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України

Завідувач відділу водневих технологій
та гідридного матеріалознавства
доктор хімічних наук, професор

І.Ю. Завалій

26 лютого 2018 р.

Підпис Завалія І.Ю. завіряю
Учений секретар інституту



В.В. Корній