

## ВІДГУК

*офіційного опонента на дисертаційну роботу Мацелко Оксани Василівни «Системи Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd: фазові рівноваги, кристалічна структура та каталітичні властивості сполук», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.*

Дисертаційна робота Мацелко О.В. присвячена актуальній проблемі неорганічної хімії – пошуку нових матеріалів для створення на їх основі нових ефективних каталізаторів для практичного використання у хімічній промисловості. Відомо, що *d*-елементи побічної підгрупи VIII групи (підгрупа Ni), серед яких Паладій (Pd) та Платина (Pt), знайшли широке використання як каталітичних систем у багатьох хімічних процесах окиснення та гідрування органічних продуктів переробки нафто- та газодобувної промисловості. Атоми металів у цих матеріалах виступають як активні каталітичні центри. З метою підвищення селективності у гетерогенному каталізі необхідно «розвести» атоми металів, що дозволяє зменшити кількість безпосередніх контактів метал–метал. У відповідності до цього критерію, високою селективністю у процесах напівгідрування ацетилену характеризуються інтерметаліди Ga<sub>7</sub>Pd<sub>3</sub>, GaPd і GaPd<sub>2</sub>. Розширення кола Pd-вмісних каталітичних матеріалів можливе шляхом ізо- та гетеровалентного заміщення Ga на інші *p*-метали, що дозволить збільшити ізолюваність атомів Pd (зменшення кількості зв'язків Pd–Pd), зміну електронної конфігурації (збільшення ковалентності зв'язків).

Дослідження фазових рівноваг у потрійних системах за участю Ga, Pd та *p*-металів (Al, Sn, Sb), побудова відповідних ізотермічних перерізів, виявлення утворення нових сполук, областей існування твердих розчинів на основі проміжних фаз, встановлення взаємозв'язку між кристалічною структурою, природою хімічного зв'язку в сполуках та їх властивостями формують теоретичні основи цілеспрямованого вибору раціональних складів для синтезу нових матеріалів з передбачуваними властивостями, що сприяє їх широкому практичному використанню. Все це вказує на те, що дисертаційна робота Мацелко Оксани Василівни є **актуальною**, має вагоме як **фундаментальне**, так і **практичне** значення.

Дисертаційна робота Мацелко О.В. виконана в рамках наукового напрямку кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності до науково-тематичних програм Міністерства освіти і науки України з пріоритетного напрямку «Хімія» та відділу хімічного металознавства Інституту хімічної фізики твердого тіла Товариства Макса Планка (м. Дрезден, Німеччина) за науковими темами: «Нові інтерметаліди: синтез, структура та кристалохімічні закономірності» (2009-2011 рр., номер державної реєстрації 0109U002070), «Синтез, кристалічна структура, властивості нових сполук і фазові рівноваги в металічних системах» (2012-2014 рр., 0112U001279), «Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями»

(2015-2017 pp., 0115U003257), «Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення» (2018-2020 pp., 0118U003609), «Pd-вмісні інтерметалічні сполуки» (2013-2018 pp.).

Дисертаційна робота Мацелко Оксани Василівни «Системи Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd: фазові рівноваги, кристалічна структура та каталітичні властивості сполук» складається з анотації (українською та англійською мовами), вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків, обсягом 161 сторінка (основний текст – 123 сторінки), містить 77 рисунків, 29 таблиць. Список використаних джерел складається з 212 найменувань.

У *вступі* обґрунтовано актуальності теми дослідження, сформульовано мету роботи, визначено задачі, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У *першому розділі* роботи проаналізовано фазові рівноваги у подвійних системах Pd-р-метал (Ga,Al,Sn,Sb), Ga-{Al,Sn,Sb}, 10-и трикомпонентних системах Ga-M-T (M – Si,As,Ge,Sn,Sb; T–Rh,Pd,Pt,Os,Ir) на відповідних ізотермічних перерізах. Дано ґрунтовний аналіз кристалічних структур проміжних інтерметалічних сполук, які утворюються в трикомпонентних системах Ga-M-T.

*Другий розділ* присвячений опису методів синтезу Pd-вмісних сплавів і методик експериментальних досліджень, що використовувались при виконанні дисертаційної роботи. Дослідження поводитись на новітніх експериментальних установах із використанням сучасних методів: диференціальна скануюча калориметрія (DSC); рентгенівський фазовий аналіз (XRPD); мікроструктурний аналіз з використанням світлової оптичної мікроскопії, скануючої електронної мікроскопії (SEM) з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (EDXS) і спектроскопією за довжиною хвилі (WDXS) та дифракції відбитих електронів (EBSD); рентгеноструктурний аналіз методами порошку та кристалу з залученням програмно-розрахункових комплексів *STOE WinXPow*, *WinCSD*, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS); розрахунок електронної структури та аналіз хімічного зв'язку квантово-хімічними методами з використанням програм *TB-LMTO-ASA* та *QTAIM* (квантова теорія атомів у молекулах); вимірювання каталітичних властивостей, що вказує на *достовірність* одержаних результатів.

У *третьому розділі* на основі результатів рентгенівського фазового аналізу, локального рентгеноспектрального аналізу, дослідження методом диференціальної скануючої калориметрії представлено характеристику фізико-хімічної взаємодії та фазових рівноваг у 3-х потрійних системах Al-Ga-Pd (ізотермічний переріз при 600°C), Ga-{Sn,Sb}-Pd (ізотермічні перерізи при 500°C). Також наведено результати вивчення кристалічної структури проміжних тернарних сполук, твердих розчинів на основі бінарних та тернарних сполук, розрахунків електронної структури, а також аналіз хімічного зв'язку, каталітичні властивості фаз.

У *четвертому розділі* наведено обговорення результатів експериментальних досліджень. Дисертантом дано ґрунтовний аналіз та висвітлено особливості взаємодії компонентів у досліджуваних системах Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd, формування твердих розчинів на основі бінарних, тернарних сполук, особливості кристалічної структури проміжних фаз, на прикладі твердого розчину заміщення  $Ga_{1-x}Sn_xPd_2$  представлено кристалографічні та електронні критерії вибору каталітичної системи для ефективного каталізу напівгідрування ацетилену.

**Висновки**, зроблені дисертантом, в повній мірі відповідають вирішенню поставлених задач, розкривають новизну та значимість одержаних результатів.

**Наукова новизна і достовірність результатів** дисертаційної роботи Мацелко О.В. обґрунтовані значним об'ємом експериментальних даних, які були одержані на сучасному обладнанні, опрацьовані з використанням сучасних фізико-хімічних, кристалохімічних методів та квантово-хімічних програмних комплексів.

Більше всього імponує в дисертаційному дослідженні Мацелко О.В. нетрадиційний підхід досягнення мети, а саме ланцюг «потреби промисловості – фізико-хімічний аналіз – вивчення кристалічної структури – властивості – матеріали для промисловості». Дисертантом на перше місце було поставлено проблему – потреби промисловості у нових каталітичних системах, вивчення недоліків і шляхи їх усунення. Далі, на основі вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії одержати нові матеріали на основі складних інтерметалідів та твердих розчинів. Шляхом кристалохімічних досліджень із залученням квантово-хімічних розрахунків (зміна структури, електронної конфігурації, типу хімічного зв'язку) показати утворення активних каталітичних центрів. На основі вивчення каталітичних властивостей обґрунтувати доцільність промислового використання нових матеріалів як селективні каталізатори для напівгідрування ацетилену в надлишку етилену.

Серед основних результатів роботи, які визначають її **новизну**, необхідно відмітити:

- Вперше вивчено характер фізико-хімічної взаємодії у тернарних системах Al-Ga-Pd (при 600°C та вмісті  $\geq 50$  ат. % Pd), Ga-{Sn,Sb}-Pd (при 500°C у повному концентраційному інтервалі), побудовані відповідні ізотермічні перерізи діаграм стану.
- Вперше в системі Al-Ga-Pd знайдено чотири неперервні ряди твердих розчинів між ізоструктурними сполуками:  $Al_{1-x}Ga_xPd$  (структурний тип FeSi),  $(Al_{1-x}Ga_x)_3Pd_5$  (Rh<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>),  $Al_{1-x}Ga_xPd_2$  (Co<sub>2</sub>Si),  $(Al_{1-x}Ga_x)_2Pd_5$  (Pd<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>), де  $0 \leq x \leq 1$ . У системі Ga-Sn-Pd утворюється один тернарний паладид  $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$  ( $x=0,72$ ,  $y=0,06$ ). Система Ga-Sb-Pd характеризується утворенням трьох нових тернарних паладидів:  $Ga_{0,47(1)}Sb_{0,53(1)}Pd_2$  (структурний тип Fe<sub>2</sub>P),  $Ga_{0,62(3)}Sb_{0,38(3)}Pd_3$  (Pt<sub>3</sub>Ga) і  $Ga_{0,61(3)}Sb_{0,39(3)}Pd_3$  (власний структурний тип).
- Методом порошку та монокристалу встановлено кристалічну структуру та

розраховано основні кристалохімічні параметри тернарних сполук  $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$  ( $x=0,72$ ,  $y=0,06$ ) (власний тип, походить від структури типу  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ),  $\text{Ga}_{0,47(1)}\text{Sb}_{0,53(1)}\text{Pd}_2$  (структурний тип  $\text{Fe}_2\text{P}$ ),  $\text{Ga}_{0,62(3)}\text{Sb}_{0,38(3)}\text{Pd}_3$  (структурний тип  $\text{Pt}_3\text{Ga}$ ) і  $\text{Ga}_{0,61(3)}\text{Sb}_{0,39(3)}\text{Pd}_3$  (власний структурний тип), а також твердих розчинів  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Pd}$  (структурний тип  $\text{FeSi}$ ),  $(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Pd}_5$  (структурний тип  $\text{Rh}_5\text{Ge}_3$ ),  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Pd}_2$  (структурний тип  $\text{Co}_2\text{Si}$ ),  $(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Pd}_5$  (структурний тип  $\text{Pd}_5\text{Ga}_2$ ),  $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ; структурний тип  $\text{Co}_2\text{Si}$ ), де  $0 \leq x \leq 1$ .

- Вперше проведено квантово-хімічні розрахунки розподілу густини станів (DOS) для сполуки  $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$  ( $x=0,72$ ,  $y=0,06$ ), які є аналогічними до розподілу в  $\text{GaPd}$  і  $\text{GaPd}_2$ , що вказує на можливу його високу каталітичну активність і селективність у напівгідруванні ацетилену при надлишку етилену. Застосування квантової теорії атомів у молекулах (QTAİM) дозволило оцінити ефективні заряди атомів у тернарній сполуці: заряди, отримані для атомів Pd, близькі до значення, отриманого для Pd в  $\text{GaPd}$ ; значення позитивних зарядів для Ga і Sn більші, ніж для Ga в  $\text{GaPd}$ . Розрахований розподіл індикатора локалізації електронів (ELI-D) дозволив виявити двоцентрові зв'язки Pd-Sn і Pd-Ga.
- Для твердого розчину  $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) встановлено вплив електронної структури на каталітичні властивості в реакції напівгідрування ацетилену. З використанням методу наближення когерентного потенціалу (CPA) була вивчена залежність каталітичної активності від електронної структури (центра ваги  $d$ -зони Pd). Отримана кореляція у вигляді «вулкана» визначає склад та оптимальну електронну структуру для найбільш каталітично-активного матеріалу.

Висновки здобувача щодо **практичної значимості** виконаних досліджень є обґрунтованими. Отримані результати важливі для спеціалістів, які працюють в області неорганічної хімії, матеріалознавства та кристалохімії. Результати досліджень фізико-хімічної взаємодії у системах Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd можуть бути цінними при вивченні споріднених тернарних систем Ga-M-T, пошуку нових тернарних інтерметалічних сполук та твердих розчинів. Проміжні Pd-вмісні інтерметалічні сполуки можуть бути використані для розробки каталітичних матеріалів для промислового напівгідрування ацетилену в надлишку етилену. Обґрунтовано критерії прогнозування каталітичних властивостей матеріалів на основі інтерметалічних сполук. Одержані Мацелко О.В. результати щодо вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії (ізотермічні перерізи діаграм стану систем), кристалічної та електронної структури проміжних сполук та твердих розчинів, їх каталітичних властивостей використовуються при викладанні спеціальних навчальних дисциплін на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

**Зміст автореферату** достатньо повно охоплює основні положення та результати дисертаційної роботи, що відображено у 16-и публікаціях дисертанта

(5 статей у міжнародних виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus, 1 стаття у фаховому виданні України та 10-и тезах доповідей на конференціях).

Дисертаційна робота написана логічно, представлення результатів дуже високої якості (особливо фазові рівноваги у тернарних системах із залученням діаграм стану на бінарних перерізах), інтерпретація експериментальних досліджень проведена на високому науковому рівні, її зміст і оформлення відповідає існуючим вимогам.

Проте до змісту дисертаційної роботи Мацелко О.В. є певні зауваження, а саме:

1. Як було показано раніше, дисертанткою детально опрацьовано літературні відомості щодо взаємодії у подвійних системах Pd-*p*-метал (Ga,Al,Sn,Sb), Ga-{Al,Sn,Sb} та 10-и трикомпонентних системах Ga-*M-T* (*M* – Si,Ge,As,Sb; *T* – Rh,Pd,Pt,Os,Ir) на відповідних ізотермічних перерізах. Проте, на мою думку, відомості щодо фазових рівноваг в системах за участю Ga-{Si,Ge,As}-{Rh,Pt,Os,Ir} є зайвими, так як дані тернарні системи, а також кристалічна структура проміжних сполук та твердих розчинів, не використовувались для систематики та порівняльного аналізу фізико-хімічної взаємодії при обговоренні результатів.

2. Дещо дискусійним, і в деяких випадках невдалим, у дисертаційній роботі є представлення складів хімічних сполук з використання нецілочисельних значень атомних індексів, наприклад: тернарних  $As_{0,5}Ga_{0,5}Rh_2$ ,  $As_{0,7}Ga_{0,3}Rh$  (стор.35),  $Ga_{4,5}Sb_{4,5}Pd_{25}$  (стор.98),  $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$  ( $x=0,72$ ,  $y=0,06$ ) (стор.64) та інших. Якщо ми говоримо про хімічну сполуку, то повинні враховувати, що вона характеризується цілочисельним співвідношенням атомів хімічних елементів у формулі. Нецілочисельні значення атомів можна використовувати (що в більшості випадків і використовувала автор) для позначення кристалохімічного складу сполуки, представлення точного складу фази твердого розчину (наприклад:  $Sb_{0,5}Pd_{1,5}$  ht,  $Sb_{0,17}Pd_{0,83}$ , стор. 29, табл.1.4), меж існування твердих розчинів на основі певної сполуки ( $Ga_{1-x}Sn_xPd_2$ , де  $0 \leq x \leq 1$ , стор.49), а також сполук змінного складу. На мою думку, наприклад, формулу сполуки  $As_{0,5}Ga_{0,5}Rh_2$  можна представити як  $AsGaRh_4$ ,  $As_{0,7}Ga_{0,3}Rh$  як  $As_7Ga_3Rh_{10}$ ,  $Ga_{4,5}Sb_{4,5}Pd_{25}$  як  $Ga_9Sb_9Pd_{50}$ ,  $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$  ( $x=0,72$ ,  $y=0,06$ ) як  $Ga_{18}Sn_{22}Pd_{60}$  (що згадується на стор. 4).

3. Стосовно вивчення фазових рівноваг у системі Ga-Sn-Pd. Дисертант стверджує, що у тернарній системі за результатами DSC (рис.3.12, стор.76) утворюється нова тернарна фаза  $Ga_{17,8}Sn_{22,4}Pd_{59,8}$ , яка розкладається при 808°C. На порошковій рентгенограмі було зафіксовано присутність  $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$  разом з  $Ga_{1-x}Sn_xPd$  і  $Ga_xSn_{9-x}Pd_{13}$ , що вказує на інконгруентне формування фази. Проте участь в інконгруентному (перитектичному) процесі ( $L+\alpha \leftrightarrow \beta$ ) повинні брати тільки дві тверді фази і рідина (розплав) L. Даний перитектичний процес можна записати у вигляді  $L+Sn_9Pd_{13} \leftrightarrow Ga_{18}Sn_{22}Pd_{60}$  відповідно до ізотермічного перерізу діаграми стану системи Ga-Sn-Pd (рис.3.5, стор.66) та діаграми стану системи

Sn–Pd, де сполука  $\text{Sn}_9\text{Pd}_{13}$  характеризується більш високою температурою інконгруентного плавлення  $900^\circ\text{C}$  (рис.1.8, стор.25). Наявність на дифрактограмі основної фази  $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$  разом з  $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}$  і  $\text{Ga}_x\text{Sn}_{9-x}\text{Pd}_{13}$  можливо пояснити незначним відхиленням від складу і потраплянням у трифазну область системи Ga–Sn–Pd.

4. Щодо встановлення областей існування твердих розчинів у трикомпонентних системах. З рис.3.5 (стор.66) не зрозуміло, на підставі яких даних визначено область гомогенності фази  $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$ , так як найближчий із досліджуваних трикомпонентних сплавів (№17) системи Ga–Sn–Pd згідно з представленим ізотермічним перерізом попадає у двофазну область співіснування фаз на основі твердих розчинів  $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$  та  $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ . Також, в системі Ga–Sn–Pd вказано, що в «Ga-вмісних бінарних фазах розчинність становить 3 ат.% Sn в  $\text{Ga}_3\text{Pd}_7$  і  $\text{Ga}_2\text{Pd}_5$ , а в  $\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$  розчиняється до 6 ат.%» (рис.3.9, стор.72), хоча з представленого рис.3.9 видно, що найбільшою розчинність за Sn характеризується фаза на основі бінарної сполуки  $\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$  (до 3 ат.% Sn), для сполуки  $\text{Ga}_2\text{Pd}_5$  – до 4 ат.% Sn, для сполуки  $\text{Ga}_3\text{Pd}_7$  – до 5 ат.% Sn.

5. Потребує пояснення, чому докорінно відрізняється мікроструктура однофазних сплавів складу  $\text{Ga}_5\text{Sn}_{28,3}\text{Pd}_{66,7}$  (рис.3.8, стор.71) при різних режимах відпалу: зліва впродовж 2 місяців при  $500^\circ\text{C}$ , справа – зразки відпалені впродовж 3 тижнів при  $750^\circ\text{C}$ . Вигляд мікроструктури при відпалі протягом 3 тижнів при  $750^\circ\text{C}$  вказує на неоднорозчинність зразка.

6. У роботі зустрічаються певні неточності, невдачі вирази. У табл.3.1 (стор.64) для сплаву №2 дві з трьох фаз позначені однаково «*Sn-rich phases*» (чим вони відрізняються?). У дисертаційній роботі на рис.3.10 (стор.73), рис.3.15 (стор.87), рис.3.16 (стор.89), рис.3.19 (стор.93) та деяких інших, а також авторефераті рис.6 (стор.11), рис.11 (стор.14) не можливо встановити відповідність ліній певним значенням (надано у чорно-білих кольорах і не пронумеровані), хоча в дисертації на сайті Спеціалізованої вченої ради вони представлені у кольорі. У підписі до рис.3.12 (стор.76) представлено склад « $\text{Pd}_{59,8}\text{Ga}_{17,8}\text{Sn}_{22,4}$ », а скрізь у тексті він представлений, наприклад, як « $\text{Ga}_{17,8}\text{Sn}_{22,4}\text{Pd}_{59,8}$ ». Невдалий вираз: «*Найчистіший*» зразок  $\text{Ga}_{17,8}\text{Sn}_{22,4}\text{Pd}_{59,8}$  містив фазу  $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$  разом з невеликою кількістю твердого розчину  $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}$  (приблизно 1,7 мас.%)».

Вказані зауваження не стосуються основних положень та експериментальних результатів дисертаційної роботи Мацелко О.В. і не знижують її наукової цінності. Одержані результати та їх інтерпретація, які пройшли належну апробацію на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях, дозволяє вважати дисертаційну роботу **закінченим науковим дослідженням**.

Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота Мацелко Оксани Василівни «Системи Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd: фазові рівноваги, кристалічна структура та каталітичні властивості сполук» за об'ємом, науковим рівнем,

актуальністю, новизною одержаних результатів та ґрунтовністю висновків відповідає вимогам Порядку присудження наукових ступенів, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. №567, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

02.05.2019 року

Офіційний опонент:  
Заслужений діяч науки і техніки України,  
доктор хімічних наук, професор,  
завідувач кафедри неорганічної хімії  
ДВНЗ «УжНУ»



Барчій І.Є.

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

Вчений секретар  
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»



Мельник О.О.