

**ВІДГУК
ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА**

на дисертаційну роботу **Мацелко Оксани Василівни**
**“Системи Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd: фазові рівноваги, кристалічні
структури та каталітичні властивості сполук”,**
поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Актуальність теми дисертації. Дисертаційна робота Мацелко О.В. присвячена виявленню особливостей хімічної взаємодії компонентів у системах Al-Ga-Pd і Ga-{Sn,Sb}-Pd, а також встановленню взаємозв'язку між кристалічною, електронною структурами, хімічним зв'язком та каталітичними властивостями інтерметалічних сполук; оптимізації наукового підходу до розробки на їхній основі інтерметалічних каталізаторів для напівгідрування ацетилену. Для того, щоб знайти нові каталітичні матеріали серед Pd-вмісних інтерметалічних сполук, необхідно враховувати специфіку взаємодії Pd-M ($M = \text{Ga}$ або інший p -метал), яка повинна забезпечувати високу селективність до гідрування (через ізолюваність атомів Pd), відповідну адсорбцію реагентів (модифікацією d -зони Pd), низьку реакційну здатність до водню і стійкість до сегрегації (завдяки ковалентній складовій зв'язку). Покращені каталітичні властивості у реакції селективного гідрування ацетилену при надлишку етилену окремих синтезованих і досліджених здобувачем паладидів, порівняно з властивостями сполук системи Ga-Pd, вказують, що дисертаційна робота Мацелко Оксани Василівни є актуальною, має вагоме як теоретичне, так і практичне значення.

Дисертаційна робота Мацелко О.В. виконана в рамках наукового напрямку кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, зокрема держбюджетних тем: “Нові інтерметаліди: синтез, структура та кристалохімічні закономірності”, “Синтез, кристалічна структура, властивості нових сполук і фазові рівноваги в металічних системах”, “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями”, “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення”, а також відділу хімічного металознавства Інституту хімічної фізики твердого тіла Товариства Макса Планка, м. Дрезден, Німеччина, “Pd-вмісні інтерметалічні сполуки”.

Дисертаційна робота Мацелко О.В. “Системи Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd: фазові рівноваги, кристалічні структури та каталітичні властивості сполук” складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних літературних джерел із 212 найменувань. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 161 сторінку, у тому числі основний текст – 123 сторінки. Робота містить 77 рисунків, 29 таблиць та 5 додатків.

У вступі обґрунтовано актуальність, тематику дослідження, сформульовано мету і завдання дослідження. Зазначено зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами та темами кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка та відділу хімічного металознавства Інституту хімічної фізики твердого тіла Товариства

Макса Планка, охарактеризовано новизну та практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі узагальнено і проаналізовано літературні відомості про інтерметалічні сполуки в каталізі, зокрема напівгідрування ацетилену, а також діаграми стану подвійних систем {Al,Ga,Sn,Sb}-Pd, Al-Ga, Ga-{Sn,Sb}, ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Ga-M-T і кристалічні структури сполук, що в них утворюються. Крім того, проведено аналіз відстаней між атомами платинового металу (визначальні для селективності гідрування ацетилену) у кристалічних структурах бінарних і тернарних сполук та середніх атомних об'ємів (дають інформацію про тип хімічного зв'язку) для фаз систем {Al,Ga,Sn,Sb}-Pd. З літературних відомостей зроблено висновки щодо перспективи дослідження та спрогнозовано характер взаємодії компонентів у системах Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd.

У другому розділі описано використані методи експериментальних досліджень.

У третьому розділі наведено результати рентгенівського фазового аналізу сплавів, локального рентгеноспектрального аналізу, дослідження методом диференціальної скануючої калориметрії окремих зразків, подано ізотермічні перерізи діаграм стану систем Al-Ga-Pd при 600°C та Ga-{Sn,Sb}-Pd при 500°C у частковому або повному концентраційному інтервалі. Наведено результати визначення кристалічної структури сполук, розрахунків електронної структури та аналізу хімічного зв'язку, а також каталітичні властивості вибраних фаз.

У четвертому розділі проведено обговорення результатів експерименту, проаналізовано особливості взаємодії компонентів у досліджених системах та висвітлено кристалохімічні особливості сполук, а також представлено кристалографічні та електронні критерії для ефективного каталізу напівгідрування ацетилену в надлишку етилену.

Наукова новизна і достовірність результатів. Дисертаційне дослідження Мацелко О.В. є новим і оригінальним. Аналіз матеріалів дисертаційної роботи показує, що дослідження виконані на високому науковому рівні з використанням сучасних інструментальних методів аналізу. Наукові положення і висновки базуються на експериментальних дослідженнях. Серед основних результатів роботи, які визначають її **новизну**, можна відмітити:

- Вперше встановлено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем: Al-Ga-Pd при 600°C та вмісті ≥ 50 ат.% Pd, Ga-Sb-Pd і Ga-Sn-Pd при 500°C у повному концентраційному інтервалі. Синтезовано 4 нові тернарні інтерметалічні сполуки, 5 нових неперервних рядів твердих розчинів, підтверджено існування 1 тернарної сполуки. Для цих фаз визначено кристалографічні параметри; відкрито два нові структурні типи.
- У системі Al-Ga-Pd знайдено 4 неперервні ряди твердих розчинів між ізоструктурними сполуками: $Al_{1-x}Ga_xPd$ (структурний тип FeSi), $(Al_{1-x}Ga_x)_3Pd_5$ (Rh_5Ge_3), $Al_{1-x}Ga_xPd_2$ (Co_2Si), $(Al_{1-x}Ga_x)_2Pd_5$ (Pd_5Ga_2), де $0 \leq x \leq 1$.
- У системі Ga-Sn-Pd утворюється один тернарний паладид, $Ga_{2+x}Sn_{4-x}Pd_9$ ($x = 0,72, y = 0,06$); його кристалічна структура (власний тип) походить від

структури типу Ti_2Ni . Застосування квантової теорії атомів у молекулах (QTAIM) дозволило оцінити ефективні заряди атомів у тернарній сполуці: заряди, отримані для атомів Pd, близькі до значення, отриманого для Pd в GaPd; значення позитивних зарядів для Ga і Sn більші, ніж для Ga в GaPd. Розрахований розподіл індикатора локалізації електронів (ELI-D) дозволив виявити двоцентрові зв'язки Pd-Sn і Pd-Ga.

- Для твердого розчину $Ga_{1-x}Sn_xPd_2$ ($0 \leq x \leq 1$; структурний тип Co_2Si) встановлено вплив електронної структури на каталітичні властивості в реакції напівгідрування ацетилену. Електронна структура в межах твердого розчину істотно змінюється – ефективні заряди атомів у $GaPd_2$ узгоджуються з очікуваними значеннями, тоді як розподіл заряду в $SnPd_2$ більш диференційований. Метод наближення когерентного потенціалу (CPA) був використаний для розрахунку електронної структури $Ga_{1-x}Sn_xPd_2$ навколо максимального значення каталітичної активності. Залежність активності матеріалу від центра ваги d -зони Pd показує різкий максимум. Отримана кореляція у вигляді “вулкана” вказує на оптимальну електронну структуру для найбільш активного матеріалу.
- У системі Ga-Sb-Pd виявлено утворення 3 нових тернарних паладидів: $Ga_{0.47(1)}Sb_{0.53(1)}Pd_2$ (структурний тип Fe_2P), $Ga_{0.62(3)}Sb_{0.38(3)}Pd_3$ (Pt_3Ga) і $Ga_{0.61(3)}Sb_{0.39(3)}Pd_3$ (власний структурний тип).
- На основі експериментальних результатів визначено особливості взаємодії компонентів у досліджених системах, зроблено висновки про подібність та відмінність систем Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd зі спорідненими системами Ga-M-T, показано вплив електронної структури та хімічного зв'язку на каталітичну активність сполук системи Ga-Sn-Pd у реакції напівгідрування ацетилену при надлишку етилену.

Практичне значення одержаних результатів. Висновки здобувача щодо практичної значимості виконаних досліджень є обґрунтованими. Отримані результати можуть бути використані для дослідження інших систем Ga-M-T, пошуку нових тернарних інтерметалічних сполук у цих системах та прогнозування їхніх каталітичних властивостей. За результатами роботи можна спрогнозувати взаємодію компонентів у раніше не досліджених системах галію з p -металами або напівметалами 13-15 груп періодичної системи та платиновими металами. Експериментальні дані щодо фазових рівноваг і кристалічних структур інтерметалічних сполук досліджених систем можуть бути використані для розробки каталітичних матеріалів для промислового напівгідрування ацетилену в надлишку етилену. Таким чином, отримані результати важливі для неорганічної хімії та кристалохімії, а також матеріалознавства. Деякі результати (ізотермічні перерізи діаграм стану систем, кристалічні та електронні структури, каталітичні властивості сполук) використані у викладанні спеціальних навчальних дисциплін.

Повнота викладення матеріалу дисертації. Представлені у роботі результати досліджень повною мірою відображені у 16 опублікованих наукових працях – 6 статей (5 індексуються у наукометричній базі даних Scopus) та 10 тез доповідей на міжнародних та українських наукових конференціях, – що відповідає вимогам МОН України. Автореферат дисертації повністю відповідає

її змісту і достатньо повно охоплює основні положення та результати. Дисертаційна робота написана логічно, інтерпретація експериментальних досліджень проведена на високому науковому рівні; її оформлення відповідає існуючим вимогам.

Недоліки та зауваження до роботи. По дисертаційній роботі Мацелко О.В. можна зробити ряд зауважень:

1. Задачі сформульовані не в традиційній формі. Вони написані разом з метою. Відповідно розділ 1.3 «Висновки з огляду літератури. Обґрунтування вибору досліджень» написані в довільній формі, а не відповідають чітко на сформульованим задачам.
2. При постановці задачі говориться, що дослідження будуть направлені на покращення каталітичних властивостей синтезованих сполук по відношенню до реакції селективного гідрування ацетилену при надлишку етилену. Проте не приведені порівняльні характеристики отриманих каталізаторів і тих, що уже використовуються для даного процесу. Про каталітичні властивості також дуже скромно згадано в висновку №7, хоча це очікується, виходячи із мети досліджень.
3. В дисертації, для кращого розуміння того що відбувається при каталізі, бажано було би привести схему каталізу на поверхні синтезованих сполук, подібно як це зроблено в статті *Borodziński A. Selective hydrogenation of ethyne in ethane-rich streams on palladium catalysts. Part 1. Effect of changes to the catalyst during reaction* / *A. Borodziński, G.C. Bond // Catal. Rev. – 2006. – Vol. 48. – P. 91-144* і на яку автор відсилається.
4. Який критерій оцінки відстані між атомами Pd («ізолюваність атому»), щоб сполука могла розглядатися як основа для матеріалу каталізатора зазначеної вище реакції.
5. Відсутнє пояснення що таке ICP-OES (результати представлені у табл. 3.8, с. 96).
6. Дані і текст на усіх рисунках у роботі повинні бути написані на українській мові, якщо дисертація написана українською мовою.

Висновки. Дисертаційна робота Мацелко О.В. є завершеною науковою працею, в якій отримано нові науково-обґрунтовані результати, і повністю відповідає спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія. За науковим рівнем, актуальністю, новизною одержаних результатів та їх інтерпретацією, практичною значимістю та ґрунтовністю висновків дисертаційна робота Мацелко О.В. «Системи Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd: фазові рівноваги, кристалічні структури та каталітичні властивості сполук» відповідає п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року, зі змінами № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567 від 27.07.2016 та вимогам Міністерства освіти і науки України, що ставляться до кандидатських дисертацій, а її автор, Мацелко

Оксана Василівна, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент:

завідувач відділу хімії твердого тіла
Інституту загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України
академік НАН України,
доктор хімічних наук, професор

Підпис академіка НАН України А.Г. Білоуса засвідчують:
вчений секретар ІЗНХ НАН України,
кандидат хімічних наук



А.Г. Білоус

Л.С. Лисюк