

ВІДГУК

офіційної опонентки на дисертаційну роботу

Ковальчука Ігоря Васильовича “Нові гідриди стабілізованих інтерметалічних сполук на основі Титану, Цирконію та Гафнію”,

поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Актуальність теми дисертаційного дослідження

Встановлення закономірностей взаємодії інтерметалічних сполук з воднем є одним з пріоритетних завдань науки як з точки зору фундаментальних досліджень, так і з огляду на потенційне практичне застосування. Водень слід розглядати як актуальний матеріал енергетики – екологічно безпечне паливо, яке можна виробляти з відновлюваних джерел. Важливим завданням є розв'язання проблеми транспортування та зберігання водню, і саме метал-гідридні системи здатні забезпечити компактність і безпеку використання водню.

Для дисертаційного дослідження були обрані сполуки на основі титану, цирконію та гафнію. Сполуки цих елементів здатні зворотно поглинати водень за помірних температур і тисків, дозволяючи досягнути об'ємну концентрацію водню, що в рази перевищує відповідну величину для рідкого водню. Перевагами інтерметалідів на основі титану, цирконію та гафнію над аналогами, що містять рідкісноземельні метали, є нижча ціна, вищі корозійна стійкість та водень-сорбційна ємність. Недолік – стабільність їхніх гідридів, яка знижує реверсивність процесу гідрування. Відтак, введення до складу сполук різних *p*-елементів та зміни їхнього вмісту надають додатковий інструмент для оптимізації водень-сорбційних властивостей фаз, що й стало темою поданої до захисту дисертаційної роботи.

Робота виконана у Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка НАН України (м. Львів) протягом 2003-2020 рр. в рамках основних завдань фундаментальних і прикладних досліджень у галузі металогідридних технологій, визначених Постановою Президії НАН України № 400 від 25 грудня 1996 року “Про сучасний стан наукових досліджень та перспективи розвитку нових металогідридних технологій в Україні” та виконання держбюджетних тем: “Розробка водень-акумулюючих та гетерних матеріалів з заданими експлуатаційними характеристиками для потреб водневої енергетики” (2002–2004 рр., номер державної реєстрації 0102U002679), “Розробка нових гідридних матеріалів з керованою структурою та фізико-хімічними властивостями для створення ефективних акумуляторів водню та

постійних магнітів на основі РЗМ, Zr, Ti та Mg” (2003–2011 рр., номер державної реєстрації 0103U003353), в яких дисертант брав безпосередню участь як виконавець. Частину результатів отримано під час виконання індивідуального міжнародного гранту INTAS № 06-1000019-6490 (2007–2008 рр.).

Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, їхня достовірність

Про достовірність отриманих результатів та обґрунтованість наукових положень та висновків свідчить використання комплексу сучасних експериментальних методів та фахового програмного забезпечення для обробки даних та проведення розрахунків. Застосовано електродуговий метод синтезу вихідних інтерметалічних сполук; волюметричний метод визначення воденьсорбційної ємності гідридів; метод рентгенівського фазового аналізу; рентгеноструктурний та нейтронографічний аналізи з використанням повнопрофільного аналізу Рітвельда для визначення кристалічної структури; метод термодесорбційної спектроскопії для дослідження процесів десорбції водню та стабільності гідридів; метод ГДДР для обробки гідридотвірних матеріалів та дослідження їхньої стійкості до диспропорціонування. Експериментальні дослідження мали місце як у лабораторіях Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка (м. Львів), так і в провідних зарубіжних лабораторіях, зокрема в Лабораторії кристалографії Женевського університету (Швейцарія) та Інституті енергетичних технологій (м. Келлер, Норвегія).

Наукові положення, висновки та рекомендації пройшли апробацію на десятку міжнародних конференцій, у тому числі на Міжнародному симпозиумі з систем метал–водень: фундаментальні проблеми та застосування, МН-2004 (м. Краків, Польща), Міжнародному симпозиумі “Водень у речовині” (м. Упсала, Швеція), відтак достовірність одержаних результатів не підлягає сумніву.

Наукова новизна роботи

Під час виконання дисертаційної роботи синтезовано більше 30-ти нових гідридів інтерметалічних сполук, вивчено їхню кристалічну структуру та особливості сорбції-десорбції водню, для 14 нових дейтеридів методами рентгеноструктурного аналізу та нейтронографії встановлено кристалічну структуру, а саме:

- Вперше досліджено воденьсорбційні характеристики сполук Zr_3MO_x ($M = Fe, Co$ та Ni), встановлено їхню залежність від вмісту кисню. Визначено кристалічну структуру низки дейтеридів $Zr_3FeO_xD_y$ та $Zr_3NiO_xD_y$. На прикладі цих фаз показано переміщення атомів кисню в процесі гідрування з октаедричних пустот в тетраедричні та повернення цих атомів у вихідні положення після термодесорбції водню.
- Квантово-хімічними розрахунками вперше показано, що втілення атомів кисню або нітрогену зумовлює зниження енергії утворення (в порівнянні з нестабільною фазою Zr_3Ni) та стабілізацію сполук Zr_3NiO та Zr_3NiN . Передбачено можливість утворення субнітридів $Zr_3Ni(Co)N$, вперше синтезовано їх та їхні гідриди.
- Вперше встановлено існування неперервного твердого розчину $Ti_4Fe_2O_x - Zr_4Fe_2O_x$ зі структурою типу Ti_2Ni . Досліджено абсорбцію-десорбцію водню сплавами $(Ti, Zr)_4Fe_2O_x$. Методами рентгеноструктурного аналізу та нейтронографії визначено структуру водневої підґратки вибраних дейтеридів $(Ti, Zr)_4Fe_2O_xD_y$, зокрема показано вплив кисню та заміщення Ti на Zr на структуру та розподіл атомів дейтерію в пустотах. На прикладі $Ti_4Fe_2O_x$ вперше встановлено залежність схильності до диспропорціонування такого типу сполук від вмісту стабілізуючого елемента.
- Вперше синтезовано гідриди η -фаз $Hf_4Fe_2O_xH_y$. Для дейтеридів Hf_2FeD_4 , $Hf_4Fe_2O_{0,3}D_{7,2}$ та $Hf_4Fe_2O_{0,6}D_{4,2}$ встановлено кристалічну структуру, показано існування розвпорядкування атомів феруму та дейтерію при низькому вмісті кисню в складі сполуки.
- Вперше синтезовано дейтериди κ -фаз складів $Zr_9V_4SD_{-23}$ та $Hf_9Mo_4SiD_{15,7}$ зі структурою типу Hf_9Mo_4V для вихідної фази та встановлено їхню кристалічну структуру. Показано особливості підґратки атомів водню залежно від природи p -елемента.

Наукова та практична значимість роботи

Встановлені залежності властивостей металгідридів від складу (зокрема вмісту стабілізуючого p -елемента) та структури вихідних сполук сприяють цілеспрямованому пошуку нових матеріалів – ефективних гетерів та акумуляторів водню. Висвітлені у дисертаційній роботі результати мають потенціал стати цінним довідниковим матеріалом для фахівців у галузі неорганічної хімії, хімії твердого тіла та гідридного матеріалознавства. Частина отриманих у роботі дифракційних даних та визначені параметри кристалічної

структури введені до бази даних Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD).

Повнота відображення матеріалів дисертації у наукових працях

За матеріалами дисертації опубліковано 25 робіт: 11 статей (з них 3 – у виданнях, які включені до міжнародної наукометричної бази даних Scopus; 8 – у наукових фахових виданнях України), а також тези 14 доповідей на міжнародних конференціях. Автореферат повністю відображає основні положення дисертаційної роботи.

Слід відзначити основний внесок здобувача в опубліковані праці – ґрунтовний аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, а також опрацювання та інтерпретація одержаних результатів, формулювання висновків.

Зміст і загальна структура дисертації

Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (143 найменування) та додатків. Основний зміст роботи викладений на 133 сторінках друкованого тексту, містить 45 таблиць та 66 рисунків. Загальний обсяг дисертації становить 173 сторінки.

У **Вступі** дисертаційної роботи у повній мірі відображено актуальність вибраної теми дослідження, сформульовано мету й основні завдання роботи, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У **Розділі 1** логічно і послідовно приведено літературні відомості, що стосуються теми дисертаційної роботи. У цьому розділі зібрано інформацію про фазові діаграми систем Ti–M, Zr–M та Hf–M, де M – 3d елемент (тріада феруму), про кристалічні структури вибраних інтерметалічних сполук, які представляють інтерес як поглиначі водню (зокрема, сполуки зі структурами типів Ti₂Ni (η -Fe₃W₃C), Re₃B, Hf₉Mo₄V (κ -фази)), їхні гідрогенсорбційні властивості та особливості процесу ГДДР. Завершується розділ висновками, які дозволяють знайти алгоритм для успішного проведення власних досліджень.

У **Розділі 2** описано методіку експериментальних досліджень: синтез сплавів та гідридів, дослідження процесів абсорбції–десорбції водню, проведення процесу ГДДР, фазово-структурні дослідження (рентгенівський фазовий та структурний аналіз та нейтронографічні дослідження).

Результати експериментальних досліджень приведено у **Розділі 3**. Виклад результатів експерименту проведено з одночасним їхнім обговоренням, висновки якого часто використано при постановці завдання подальшого

дослідження. Розділ охоплює результати дослідження трьох груп сполук: зі структурами типів Re_3B , Ti_2Ni та Hf_9Mo_4B .

Для оксиген-модифікованих сполук Zr_3MO_x ($M = Fe, Co, Ni$) та Hf_3NiO_x встановлено області гомогенності за оксигеном, проведено гідрування та визначено кристалічну структуру гідридів, а також дейтеридів $Zr_3NiO_{0,4}D_{6,58}$, $Zr_3NiO_{0,6}D_{6,32}$, $Zr_3NiO_{0,8}D_{6,05}$, $Zr_3NiO_{1,0}D_{5,72}$, $Zr_3FeO_{0,4}D_{6,5}$. Показано, що поглинання дейтерію зумовлює переміщення атомів оксигену з октаедричних до тетраедричних та тригонально біпірамідальних пустот. Встановлено вплив оксигену на стабільність та властивості гідридів та особливості процесу ГДДР.

Приведено результати синтезу гідридів фаз $Ti_4Fe_2O_y$, $Ti_3ZrFe_2O_y$, $Ti_2Zr_2Fe_2O_y$ та $TiZr_3Fe_2O_y$ з неперервного твердого розчину $Ti_4Fe_2O_y-Zr_4Fe_2O_y$. Методами рентгеноструктурного аналізу та нейтронографії вперше досліджено структуру дейтеридів $Ti_4Fe_2O_{0,25}D_{4,9}$, $Ti_4Fe_2O_{0,5}D_{3,5}$, $Ti_2Zr_2Fe_2O_{0,25}D_{7,2}$, $Ti_2Zr_2Fe_2O_{0,5}D_{5,8}$, $Ti_3ZrFe_2O_{0,3}D_{6,4}$ та $TiZr_3Fe_2O_{0,3}D_{7,5}$. Проаналізовано вплив оксигену та співвідношення вмісту атомів Ti та Zr на водород-сорбційні властивості сплавів, кристалічну структуру гідридів та схильність до диспропорціонування при нагріванні. Для гідридів η - $Hf_4Fe_2O_xH_y$ показано вплив оксигену на водородсорбційну ємність, розподіл атомів водороду в металічній матриці. Дослідження кристалічної структури дейтеридів Hf_2FeD_4 , $Hf_4Fe_2O_{0,3}D_{7,2}$, $Hf_4Fe_2O_{0,6}D_{3,6}$ вказало на зменшення ефекту розвпорядкування металічної підґратки при збільшенні вмісту оксигену.

Дослідження водородсорбційних властивостей нових κ -фаз зі структурою типу Hf_9Mo_4B стосувалося фаз складу $Zr_9V_4SH(D)_{-23}$, $Zr_9Mo_4NiO_x$ та $Hf_9Mo_4SiD_{16,8}$. Проведено порівняння різного впливу атомів S та Si на особливості гідрування та кристалічну структуру гідридів.

У **Розділі 4** проведено обговорення результатів, проаналізовано особливості структури синтезованих гідридів інтерметалічних сполук на основі Ti , Zr і Hf та можливості практичного застосування синтезованих гідридних матеріалів. Наведені у розділі положення підкріплені результатами квантово-хімічних розрахунків.

Роботу завершують **Висновки**, які складаються з 7 пунктів і стосуються основних положень дисертаційної роботи.

Зауваження і побажання до роботи

Попри загальний високий науковий рівень дисертаційної роботи, у процесі ознайомлення виникли такі зауваження та побажання:

1. У наведених складах гідридів і дейтеридів варто було б вказати точність визначення вмісту водороду/дейтерію волюметричним методом. Як видно з

результатів уточнення кристалічної структури дейтеридів (рентгенівська та нейтронна дифракція), склад сполук відрізняється від номінального. Так, постає питання: чи істинним є збільшення вмісту кисню у дейтеридах (на прикладі сполук $Zr_3NiO_{0,4}$, $Zr_3NiO_{0,6}$, $Ti_4Fe_2O_{0,25}$) та чи не може воно бути ознакою часткового окиснення зразків при перенесенні на повітря після гідрування?

2. Некоректно вживати термін “гідриди належать до структурного типу Re_3B ”, оскільки структурний тип стосується атомів металів. Варто проводити стандартизацію структурних даних для зручнішого порівняння з відомими структурними типами. Так, кристалічну структуру оксидів Zr_3MO_x описує структурний тип $Cr_3(B_{0,5}C_{0,5})C$.
3. Чи можна припустити, як співвідносяться піки на термограмах розкладу гідридів фаз на основі сполуки Zr_3Fe з окремими положеннями атомів водню у структурах гідридів, з яких положень атоми водню десорбують вже при помірному нагріванні?
4. У дисертаційній роботі приведено результати синтезу та дослідження водно-сорбційних властивостей нітридів на основі сполук $ZrNi_3$ та $ZrCo_3$, сульфідів Zr_9V_4S . Проте ані в розділі “Методика експерименту”, ані в тексті роботи не приведено методики синтезу нітридів і сульфідів та контролю їхнього складу.
5. Чи можна припустити, який тип хімічного зв'язку превалює у синтезованих гідридах, зокрема між атомами металів і неметалів? Який механізм стоїть за переміщенням атомів кисню з октаедричних порожнеч та утворенням статистичних сумішей з атомами водню/дейтерію?
6. У висновках доцільно було би узагальнити, як змінюються водно-сорбційні властивості інтерметалідів внаслідок введення різних за природою *p*-елементів (O, S, N, Si).
7. Незважаючи на наукову якість представлених результатів, виникають застереження щодо оформлення роботи: автор взаємозамінює терміни “водень”–“водень” (с. 25, 36, 95), “кисень”–“кисень” (с. 29, 31, 66, 119), “сірка”–“сірка” (с. 115, 126); у тексті паралельно використовує одиниці вимірювання температури Кельвіна і °C (напр., розділ 1.8), тиску – бар, Па, атм (с. 34, 38, 41, відповідно), довжини – нм і Å (напр., розділ 3.2.1), десяткову точку і десяткову кому, символи *G* і S.O.F. для коефіцієнта заповнення положення (с. 63, 71, 76, 103), використовує одночасно англійські та українські підписи на рисунках (рис. 3.20) тощо.

Зазначені зауваження і побажання не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи. Дисертація є завершеним науковим дослідженням і

виконана на високому науковому рівні, одержані результати та висновки є обґрунтованими і не підлягають сумніву. Результати роботи в сукупності розв'язують важливе завдання створення метал-гідридних систем на основі титану, цирконію та гафнію, що має істотне значення для неорганічної хімії в питаннях водневої енергетики. За обсягом експериментальних даних і теоретичних узагальнень, актуальністю та науковою новизною, практичною цінністю та достовірністю одержаних результатів дисертаційна робота Ковальчука Ігоря Васильовича “Нові гідриди стабілізованих інтерметалічних сполук на основі Титану, Цирконію та Гафнію” відповідає вимогам до написання, оформлення та захисту кандидатських дисертацій, викладених у пунктах 9, 11, 12 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

23.11.2020 р.

Офіційний опонент,
старший науковий співробітник
кафедри неорганічної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка,
кандидат хімічних наук,
старший дослідник

Х.Ю. Міліянчук

Підпис Міліянчук Х.Ю. засвідчую
Вчений секретар
Львівського національного університету
імені Івана Франка, доцент



О.С. Грабовецька