

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Ковальчука Ігоря Васильовича
«Нові гідриди стабілізованих інтерметалічних сполук на основі Титану,
Цирконію та Гафнію»,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
зі спеціальності 02.00.01 - неорганічна хімія

Проблема пошуку альтернативних джерел енергії залишається надзвичайно актуальною попри те, що за останні десятиріччя в цьому напрямку досягнуто значних успіхів. Оскільки значна частина напрямків сучасної енергетики передбачає використання водню як екологічно чистого енергоносія, надзвичайно важливим завданням є удосконалення та пошук нових ефективних систем зберігання водню. Крім того, дослідження складних неорганічних систем, що складаються з компонентів, суттєво відмінних за своїми властивостями, завжди викликали підвищену увагу серед науковців, оскільки результати таких досліджень дають багато цінної інформації як в фундаментальному аспекті, так і з точки зору практичного використання. Тому тема дисертаційної роботи Ковальчука І.В., що присвячена детальному дослідженню структури та властивостей нових гідридів на основі інтерметалічних сполук титану, цирконію та гафнію, стабілізованих киснем та іншими *p*-елементами, є, безперечно, актуальною. Про актуальність роботи свідчить також той факт, що вона виконувалась в рамках цілої низки держбюджетних тем, а також індивідуального міжнародного гранту INTAS.

Дисертант поставив собі за мету синтезувати та визначити кристалічну структуру нових гідридів на основі інтерметалічних фаз $Zr(Hf)_3MO_x$, κ -фаз зі структурою типу Hf_9Mo_4V та η -фаз зі структурою типу Ti_2Ni та з'ясувати вплив легких неметалевих атомів втілення (O, S, N, Si) на структуру та воденьсорбційні властивості нових гідридних матеріалів. І слід зазначити, що використавши комплекс сучасних, часто арбітражних методів синтезу та дослідження матеріалів, він успішно впорався із цим завданням.

В роботі вперше досліджено структуру та воденьсорбційні характеристики сполук Zr_3MO_x ($M = Fe, Co$ та Ni) залежно від вмісту Оксигену. На основі детальних структурних досліджень виявлено перерозподіл атомів Оксигену в процесі наводнювання з октаедричних в тетраедричні порожнини та їх повернення у вихідні положення після термодесорбції водню. Квантово-хімічними розрахунками показано, що втілення Оксигену або Нітрогену призводить до зниження енергії утворення та стабілізації сполук Zr_3NiO та Zr_3NiN , на підставі чого передбачено можливість утворення субнітридів $Zr_3Ni(Co)N$.

Синтезовано нові дейтериди $Zr_9V_4SD_{-23}$ та $Hf_9Mo_4SiD_{15.7}$ зі структурою типу Hf_9Mo_4V , а також встановлено існування неперервного твердого розчину зі структурою типу Ti_2Ni в системі $Ti_4Fe_2O_x - Zr_4Fe_2O_x$. Методами рентгеноструктурного аналізу та нейтронографії визначено структуру водневої підґратки вибраних дейтеридів $(Ti,Zr)_4Fe_2O_xD_y$, зокрема показано вплив Оксигену та заміщення Ti на Zr на структуру та розподіл Гідрогену в порожнинах. На прикладі $Ti_4Fe_2O_x$ вперше встановлено залежність схильності до диспропорціонування такого типу сполук від вмісту стабілізуючого елемента.

Практичне значення одержаних результатів полягає у тому, що вони можуть бути використані як довідковий матеріал для спеціалістів у галузі неорганічної хімії, хімії твердого тіла та гідридного матеріалознавства. Відрадно, що дифракційні та структурні характеристики низки нових інтерметалічних сполук та їх гідридів уже поповнили базу еталонних даних Міжнародного центру дифракційних даних ICDD.

Дисертаційна робота Ковальчука І.В. викладена на 173 сторінках і складається із вступу, 4-х розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків.

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, її зв'язок з науковими програмами, планами та темами, визначається мета та завдання дослідження, показана наукова новизна та практична цінність отриманих результатів.

В **першому розділі** аналізуються літературні дані стосовно фазових діаграм подвійних систем $Ti-M$, $Zr-M$ та $Hf-M$, де $M=Fe, Co, Ni$. Приводяться структурні характеристики потенційних поглиначів водню на основі вибраних бінарних інтерметалічних сполук та їх оксиген-модифікованих форм. Коротко розглянуто фізико-хімічні особливості процесів ГДДР для даних матеріалів та можливість їх застосування як гетерів та акумуляторів водню. На основі аналізу літературних даних сформульовано основні задачі дослідження.

Як *зауваження до цього розділу* можна відмітити низьку якість деяких ілюстрацій, а також певну хаотичність у подачі деяких структурних даних. Зокрема, не зрозуміло, із якої із трьох публікацій [24–26] взяті координати атомів у структурі Ti_2Ni , приведені у таблиці 1.2 (с. 17). Навіщо було наголошувати, що «для сполуки $TiNi$ зі структурою $CsCl$ отримано дифрактограми з високою роздільною здатністю, результати уточнення яких представлені у табл. 1.2», якщо всі атоми у цій структурі знаходяться у фіксованих позиціях. Дисертанту варто було б уніфікувати вживання тих чи інших одиниць. Так, у деяких місцях дисертації значення міжатомних віддалей, радіусів пустот, тощо приводяться у нм, тоді як у інших – в Å. Подібне стосується й температури, коли автор абсолютно безсистемно використовує як градуси Цельсія, так і Кельвіни, часто у сусідніх реченнях при описі однієї і тієї ж фазової діаграми (наприклад, на с. 17–19 та ін.). Назви хімічних елементів (атомів) пишуться іноді із прописної, а іноді із малої літери.

У **другому розділі** описується методика експерименту, зокрема процедури приготування номінально чистих ІМС та їх стабілізованих форм, синтезу їх гідридів та дейтеридів, дослідження їх структурних та водень-сорбційних характеристик. Як позитивний момент тут слід відзначити використання найсучасніших методів структурної характеристики матеріалів, таких як нейтронографія та дифракція синхротронного випромінювання з використанням унікального обладнання провідних Європейських осередків «*large scale facilities*».

Основний розділ роботи – «**Результати експерименту**». Тут наводяться результати синтезу нових гідридів стабілізованих сполук на основі титану, цирконію та гафнію та їхні структурні параметри, визначені методами рентгеноструктурного аналізу та нейтронографії. Аналізується вплив кисневого модифікування на структуру, воденьсорбційні та фізико-хімічні властивості

сплавів. Відрадно, що за викладом експериментальних результатів, як правило, слідує їх обговорення, висновки із якого часто використовуються при постановці завдань для подальших досліджень. Розділ добре ілюстрований: поряд із відповідними табличними даними наводяться необхідні графічні ілюстрації – експериментальні та розраховані дифрактограми, проекції кристалічних структур, криві гідрування та десорбції водню, тощо.

У **четвертому розділі** аналізуються особливості структури синтезованих гідридів ІМС на основі Ti, Zr і Hf та можливості практичного застосування синтезованих гідридних матеріалів як гетерів, електродних чи воденьакумулюючих матеріалів. Базуючись на теоретичних результатах, вперше синтезовано декілька субнітридів на основі Zr_3Ni та Zr_3Co зі структурою включення до типу Re_3B .

Однак цей розділ дисертації є значною мірою описовим. У ньому бракує порівняльних характеристик та власне аналізу *особливостей впливу р-елементів на стабілізацію ІМС та їх воденьсорбційні властивості*, хоча саме таку назву має цей розділ.

В цілому до дисертації можна висловити ще деякі інші зауваження та побажання.

1. Автор не розглядає можливого впливу реальної структури зразків (розмірів кристалітів, дисперсності порошку, мікронапружень, тощо) на воденьсорбційні характеристики матеріалів, хоча, як правило, між ними існує тісний зв'язок.
2. Ціла низка зауважень стосується оформлення графічного та іншого ілюстративного матеріалу, яке виконано досить недбало. Так, серед рисунків трапляються графіки взагалі без підписів (позначень) до осей координат (Рис. 1.12, 1.14, 3.9 та ін.), або ж із незрозумілими (принаймні для опонента) позначеннями. Рентгенівська та нейтронна дифрактограми, приведені на Рисунку 3.36а,б, поміняні місцями. На Рисунках 3.5, 3.6, 3.35, 3.41, 3.42 та у підписах до них не вказані домішкові фази. Малюнок 3.34 не відповідає підпису до нього, а зображені еліпсоїди атомного зсуву не відповідають числовим значенням, наведеним у таблиці 3.18. У тексті дисертації відсутнє посилання на Рис. 3.14. І навпаки, на с. 86 згадується про якийсь Рис. 1.2.2.d, що взагалі відсутній у дисертації. Подібне стосується Таблиці 1.2.1, яка двічі згадується у тексті на с. 84, 85 попри її відсутність.
3. Досить часто в роботі зустрічаються невдалі формулювання та вирази, такі як «Структури ІМС ... не зазнають значних *перебудов металічних атомів ...*» (с. 24), «ікосадричні центри» (с. 28), «при тиску водню *кілька бар*» (с. 32), «гідрид складу Zr_3FeH_8 , який не вдалося розшифрувати» (с. 34), «не вдалося встановити (чи не виявлено?) магнітне впорядкування» (с. 34), «фіксували розігрів зразків» (с. 77), «... вплив кисню на його структуру...» (с. 106), тощо. А як зрозуміти такий пасаж на с. 59: «Розщеплення D_2 позиції на D_2 та D_5 позиції в цій пустоті результати переміщення самоблокування для цих атомів»? І взагалі, текст дисертації рясніє пунктуаційними, орфографічними помилками та помилками друку.

Проте слід зазначити, що приведені зауваження до дисертації не мають принципового характеру і не впливають на загальне позитивне враження від роботи, яка виконана на високому професійному рівні. Достовірність одержаних результатів та правильність зроблених висновків не викликає сумнівів. Результати дисертаційної роботи опубліковані у авторитетних наукових журналах, а також апробовані на численних наукових конференціях. Автореферат дисертації та опубліковані роботи повністю відображають зміст дисертації. В ході виконання дисертаційної роботи Ігор Васильович проявив себе як вдумливий, самостійний дослідник та зрілий науковець. Про його високий фаховий рівень свідчить також здобуття індивідуального міжнародного гранту INTAS у 2007-2008 р.

На підставі вищевикладеного вважаю, що дисертація Ковальчука Ігоря Васильовича «Нові гідриди стабілізованих інтерметалічних сполук на основі Титану, Цирконію та Гафнію» є завершеним науковим дослідженням і за актуальністю, науковою новизною, обґрунтованістю і достовірністю отриманих результатів та глибиною зроблених висновків відповідає вимогам пунктів «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року зі змінами, внесеними постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 р., № 1159 від 30 грудня 2015 р. та № 567 від 27 липня 2016 р. щодо кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент,
доктор хімічних наук, професор,
професор кафедри напівпровідникової електроніки
НУ «Львівська Політехніка»
23.11.2020 р.



Василечко Л.О.

Підпис доктора хімічних наук,
професора Василечка Л.О.
засвідчую
Вчений секретар НУ «Львівська Політехніка»



Брилинський Р.Б.