

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Мороза Миколи Володимировича «**Термодинамічні властивості халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів та фазові діаграми систем на їхній основі**», подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Актуальність теми дисертаційної роботи. Дисертаційна робота Мороза Миколи Володимировича присвячена визначенню термодинамічних властивостей, фазового складу та умов синтезу багатоелементних халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів систем $Ag-B^{II}-X^{VI}$, $Ag-X^{VI}-Y^{VII}$, $Ag-B^{II}-D^{IV}-X^{VI}$, $Ag-B^{II}-X^{VI}-Y^{VII}$ та $Ag-D^{IV}-X^{VI}-Y^{VII}$ ($B^{II} = Zn, Cd, Hg, Fe$; $D^{IV} = Ge, Sn, Pb$; $X^{VI} = S, Se, Te$; $Y^{VII} = Cl, Br, I$) за $T < 600$ К. Вибір напрямку досліджень обумовлений недостатньою та іноді суперечливою інформацією щодо фазового складу деяких проміжних сполук, температурних та концентраційних інтервалів їх існування. Окрім того, основні термодинамічні властивості (енергія Гіббса, ентальпія утворення та ентропія) визначено для більшості двоелементних і лише для незначної частини триелементних сполук. Дані про термодинамічні функції срібловмісних чотириелементних сполук у науковій літературі відсутні.

Халькогеніди та халькогалогеніди срібла є перспективними напівпровідниковими сполуками з унікальними фізико-хімічними властивостями. Їх широко використовують в пристроях нелінійної оптики та термоелектричних перетворювачах енергії. Наявність значної іонної провідності за катіонами срібла відкриває перспективи практичного використання таких сполук як матеріалів при виготовленні твердотільних паливних елементів, іоністорів, складових елементів електрохімічних комірок тощо. Тому тема дисертаційної роботи Мороза М.В., яка спрямована на розробку нових методів низькотемпературного синтезу сполук, побудову фазових діаграм стану, а також визначення термодинамічних властивостей багатоелементних халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів, є безумовно актуальною.

Про важливість і актуальність дисертаційної роботи Мороза М.В. свідчить, зокрема, і те, що роботу виконано у відповідності до плану науково-дослідних робіт Львівського національного університету імені Івана Франка та Національного університету водного господарства та природокористування (м. Рівне) за такими держбюджетними темами: “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями” (2017–2019 рр., № державної реєстрації 0117U001235), “Синтез, фізико-хімічні та термодинамічні властивості нанорозмірних та наноструктурованих матеріалів для електрохімічних систем” (2020–2022 рр., № державної реєстрації 0120U102184), “Наукові та експериментальні основи виготовлення композитних оксидних, халькогенідних матеріалів з пролонгованим ресурсом експлуатації” (2021–

2022 рр., № державної реєстрації 0121U109620) та “Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей макро- та нанорозмірних оксидних, халькогенідних та халькогалогенідних напівпровідникових сплавів” (2019–2023 рр., № державної реєстрації 0119U000582), відповідно. Частина експериментальних досліджень була проведена здобувачем в Лабораторії неорганічної хімії Університет Академія Або (ÅboAkademiUniversity), місто Турку (Фінляндія) під час наукового стажування в рамках стипендії JohanGadolinScholarshipProgramme (2017 р.) та проєктуÅA-spets PCC (2017–2018 рр.).

Для реалізації поставлених у роботі завдань було застосовано різноманітні методи досліджень: X-променеви́й фазовий аналіз, диференційний термічний аналіз, диференційна скануюча калориметрія та термогравіметричний аналіз, скануюча електронна мікроскопія та енергодисперсійний X-променеви́й аналіз. Термодинамічні властивості сполук розраховано з використанням методу вимірювання електрорушійної сили (ЕРС) електрохімічних комірок (ЕХК). Використаний набір експериментальних методів є достатнім для досягнення поставленої мети та свідчить про високу наукову кваліфікацію Мороза Миколи Володимировича.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше побудовано діаграми стану систем $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{--FeS}$, $\text{FeS--'Ag}_2\text{Sn}_3\text{S}_7'$, $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{--ZnS}$, $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{--PbS}$, $\text{CdS--“Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 + 3\text{SnS}_2”$, $\text{HgI}_2\text{--Se}$ та $\text{Ag}_2\text{Se--HgI}_2$. Виявлено особливість поліморфізму низки тернарних та тетрарних залізовмісних сполук, які існують в двох температурних інтервалах $T\text{--}x$ простору відповідних систем, між якими знаходиться двофазна ділянка. Вперше за результатами вимірювань ЕРС ЕХК розраховано основні термодинамічні властивості тридцяти тернарних та тетрарних сполук. На основі отриманих термодинамічних даних з'ясовано рівноважний фазовий склад окремих ділянок досліджуваних систем шляхом порівняння значень енергій Гіббса утворення конкретних сполук в межуючих фазових областях. Запропоновано аналітичні рівняння температурних змін молярних теплоємностей сполук $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ та $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$.

Практичне і теоретичне значення отриманих результатів. Отримані відомості про фазові рівноваги у три- та чотириелементних системах є важливими як для фізичної хімії, так і для хімічного матеріалознавства. Такі дані можуть бути використані для розробки нових та удосконалення вже існуючих методів синтезу напівпровідникових матеріалів із заданим набором фізико-хімічних властивостей. Результати розрахунків термодинамічних функцій сполук є основою побудови рівноважних фазових діаграм багатоконпонентних систем Calphad методами. Результати дисертаційної роботи можуть бути використані в навчальному процесі при підготовці студентів та аспірантів.

Достовірність отриманих наукових результатів та висновків підтверджується сукупністю експериментальних методів, які були використані для досягнення мети дисертаційної роботи, їх несуперечливістю сучасним уявленням в області фізичної хімії та

публікацією отриманих результатів в широкому переліку вітчизняних закордонних наукових журналів.

Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 1 розділ монографії в закордонному виданні, 22 статті у наукових фахових виданнях, 18 з яких у журналах та збірниках, які індексуються міжнародними наукометричними базами даних Scopus та/або Web of Science (2 статті з кuartилію Q1, 7 – з кuartилію Q2, 5 – з Q3 та 4 – з Q4) та 16 тез доповідей наукових конференцій національного та міжнародного рівня. Зазначені публікації автора в періодичних виданнях повністю відображають зміст дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Мороза М.В. «Термодинамічні властивості халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів та фазові діаграми систем на їхній основі» має традиційну структуру і складається із вступу, семи розділів, висновків, списку цитованої літератури, який містить 450 позицій, та трьох додатків. Матеріал викладено на 312 сторінках, включаючи 98 рисунків та 109 таблиць.

У **Вступі** дисертаційної роботи обґрунтовано актуальність тематики дослідження, сформульовано його мету і завдання, зазначено зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, темами та грантами, охарактеризовано новизну і практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** автором узагальнено літературні дані про діаграми стану дво-, три- та чотириелементних систем за участі халькогенів, галогенів та деяких перехідних металів, охарактеризовано основні термодинамічні властивості сполук. Значна частина процитованих джерел – закордонні публікації англійською мовою. За результатами аналізу літературних даних зроблено висновки та обґрунтовано вибір теми дисертаційного дослідження.

Другий розділ дисертації присвячено опису фізико-хімічних методів експериментальних досліджень. Встановлення температур фазових переходів окремих тернарних та тетрарних сполук проводили методами диференційнотермічного аналізу та диференційноскануючою калориметрією. Втрату маси зразка визначали термогравіметричним аналізом. Для ідентифікації фазового складу синтезованих сплавів застосовували X-променеий фазовий аналіз. Визначення хімічного складу окремих фаз у полікристалічних зразках здійснювали методом локального енергодисперсійного X-променевого аналізу.

У **третьому розділі** описано основні експериментальні методи досліджень термодинамічних властивостей сплавів, зокрема калориметрія, метод вимірювання тиску пари та метод вимірювання ЕРС. Аргументовано переваги застосування методу ЕРС порівняно з іншими методами для визначення термодинамічних властивостей сполук, зокрема енергії Гіббса. Охарактеризовано різні рідкі та твердо тільні Ag^+ -провідні матеріали, що використовуються як іоноселективні мембрани в електрохімічних комірках. Показано низку переваг застосування склоподібних мембран порівняно з кристалічними аналогами. Описано алгоритм математичної обробки

експериментальних даних, схему розрахунку значень і похибок величин ЕРС електрохімічних комірок та основних термодинамічних функцій сполук.

У **четвертому розділі** розглянуто термодинамічні властивості халькогенідів систем $\text{Ag-Fe-}\{\text{Ge, Sn, Pb}\}-\{\text{S, Se, Te}\}$ та фазові рівноваги на їхній основі. Вперше низькотемпературним електрохімічним методом синтезовано сполуки AgFeS_2 , Ag_2FeS_2 , Ag_2FeSe_2 і Ag_2FeTe_2 та низькотемпературні модифікації AgFeSe_2 , AgFeTe_2 , $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$, $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeSnSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ та $\text{Ag}_2\text{FeGeTe}_4$. Синтез рівноважного набору фаз за участі досліджуваних сполук здійснено в позитивному електроді електрохімічної комірки. Встановлено поділ рівноважного концентраційного простору досліджуваних систем в околі тернарних та тетрарних сполук за $T < 600$ К. Особливістю T - x простору таких систем є існування високо- та низькотемпературних модифікацій тернарних та тетрарних сполук в двох температурних інтервалах, розділених двофазною ділянкою. Методом ЕРС розраховано основні термодинамічні функції низки тернарних та тетрарних сполук.

П'ятий розділ дисертації схожий за своєю структурою з четвертим розділом, з тією лише відмінністю, що він присвячений дослідженню халькогенідних сполук систем $\text{Ag-}\{\text{Zn, Cd, Pb}\}-\{\text{Ge, Sn}\}-\{\text{S, Se, Te}\}$. Побудовано фазову діаграму системи $\text{Ag}_2\text{GeS}_3\text{-ZnS}$. Вперше визначено температурні та концентраційні інтервали існування тетрарних сполук $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ та $\text{Ag}_4\text{ZnGe}_2\text{S}_7$. Знайдено аналітичне рівняння температурної зміни молярної теплоємності сполуки $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ та розраховано ентальпію поліморфного перетворення при 869 К. Підтверджено існування у системі Ag-Cd-Sn-S двох тетрарних сполук $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ та $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$. Вперше з'ясовано механізм утворення $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$. Запропоновано тріангуляцію концентраційного простору системи Ag-Cd-Sn-S в частині $\text{CdS-SnS-Sn}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$ за участі тетрарних сполук. На відміну від системи Ag-Cd-Sn-S система Ag-Cd-Sn-Se характеризується формуванням однієї проміжної тетрарної сполуки складу $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$. Підтверджено утворення тернарних сполук Ag_8SnSe_6 та AgSnSe_2 . Методом ЕРС розраховано термодинамічні функції перерахованих сполук, зроблено висновки про їхню термодинамічну стабільність за $T < 600$ К.

У **шостому розділі** описано фазові рівноваги і термодинамічні властивості халькогалогенідів систем $\text{Ag-}\{\text{S, Te}\}-\{\text{Cl, Br}\}$. Методом ЕРС здійснено термодинамічну оцінку фазової стабільності твердого розчину суперіонних сплавів системи Ag-S-Cl-Br . На відміну від халькогенідних систем, формування рівноважного набору фаз в позитивних електродах електрохімічних комірок халькогалогенідних систем Ag-Te-AgCl та Ag-Te-AgBr потребує нижчих температур та коротших проміжків часу. За температурними залежностями ЕРС ЕХК встановлено групування однакових значень ЕРС при $T = \text{const}$ по окремих ділянках. Обмежувальні лінії ділянок перетинаються в точках тернарних сполук. Співставленням значень енергій Гіббса конкретних сполук в межуючих фазових областях підтверджено повноту встановленого набору рівноважних проміжних фаз та

достовірності розрахованих значень основних термодинамічних функцій сполук.

В цьому розділі проаналізовані фазові рівноваги і термодинамічні властивості систем Ag–Hg–Se–I та Ag–Sn–Se–Br. Вперше встановлено механізм формування суперіонної сполуки $Ag_4HgSe_2I_2$, розраховано її основні термодинамічні властивості. Сполуку Ag_7SnSe_5Br вперше отримано в позитивному електроді електрохімічної комірки. За температурними залежностями ЕРС ЕХК розраховано основні термодинамічні функції Ag_7SnSe_5Br та Ag_8SnSe_6 . Співпадіння розрахованих та літературних значень енергій Гіббса сполуки Ag_8SnSe_6 підтверджує існування в рівноважному концентраційному просторі системи Ag–Sn–Se–Br сполуки Ag_7SnSe_5Br за $T < 520$ К.

Узагальнюючи, можна сказати, що **Мороз М. В.** виконав велику наукову роботу, позбавлену суттєвих недоліків. Але, як до кожної роботи такого типу, до неї можна зробити ряд зауважень, серед яких хотілося б відмітити наступні:

1. В розділі 1 при характеристиці сполук потрібно також вказувати приналежність структури сполуки до певного структурного типу.
2. В розділі 1.2.1.3 вказано, що сполука Ag_8GeTe_6 має кубічну структуру (просторова група $F-43m$, $a = 1.1566$ нм). Ця сполука має декілька модифікацій. Не вказано, до якої модифікації відноситься ця інформація.
3. При огляді літератури по системах Ag–{Zn, Cd, Hg, Pb}–{Ge, Sn}–{S, Se} (розділ 1.3.2) не згадано про існування сполук структурного типу Ag_6HgGeS_6 (просторова група $P2_13$), які також існують у цих системах.
4. Для сполуки Ag_2ZnGeS_4 (с. 67) число формульних одиниць $Z = 2$. В роботі вказано 16.
5. При аналізі дифрактограм отриманих речовин для окремих зразків використано повнопрофільний метод, який дозволяє отримати більше інформації про якісний і кількісний склад отриманого зразка. Чому цей метод не використано при аналізі всіх зразків?
6. При розшифровці дифрактограм зразків потрібно вказувати детальнішу інформацію про структуру знайдених сполук, так як багато з них мають декілька модифікацій.

Однак вказані зауваження не є значними і не знижують високої наукової цінності дисертаційної роботи **Моро́за Мико́ли Володи́ровича**.

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

Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота «Термодинамічні властивості халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів та фазові діаграми систем на їхній основі» є завершеним науковим дослідженням, яке відповідає паспорту спеціальності дисертації 02.00.04 –

фізична хімія. Отримані результати мають фундаментальне значення для фізичної хімії. Основний обсяг експериментальної роботи і наукова інтерпретація отриманих результатів виконані безпосередньо дисертантом. За об'ємом, актуальністю, достовірністю та інтерпретацією отриманих результатів дисертаційна робота відповідає вимогам пунктів 9, 10, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року №567 із подальшими змінами №656 від 19.08.2015, №1159 від 30.12.2015, №567 від 27.07.2016 та №943 від 20.11.2019, а також вимогам Міністерства освіти і науки України до докторських дисертацій, а її автор, **Мороз Микола Володимирович**, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

30 серпня 2021 року

Офіційний опонент,
доктор хімічних наук, професор,
завідувач кафедри екології та охорони
навколишнього середовища
Волинського національного
університету імені Лесі Українки

Гулай Л.Д.

