

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 до захисту на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія (102 Хімія).

Дисертаційна робота Мороза Миколи Володимировича присвячена визначенню термодинамічних властивостей, фазового складу та умов синтезу багатоеlementних халькогенідів та халькогалогенідів окремих ділянок рівноважного T - x простору систем $Ag-B^{II}-X^{VI}$, $Ag-D^{IV}-X^{VI}$, $Ag-B^{II}-D^{IV}-X^{VI}$, $Ag-X^{VI}-Y^{VII}$, $Ag-Hg-Se-I$ та $Ag-Sn-Se-Br$ за $T < 600$ К.

Халькогеніди та халькогалогеніди перехідних металів досліджених систем є перспективними напівпровідниковими сполуками для виготовлення фотоелектричних елементів, приладів нелінійної оптики, світлодіодів, термоелектричних перетворювачів енергії, для спінтроніки та медицини. Окрім того, частина сполук цих систем виявляє змішану (іонну та електронну) провідність, а тому може слугувати основою для розробки різноманітних електрохімічних сенсорів, електродних матеріалів, твердотільних паливних елементів, іоністорів, функціональних датчиків тощо. Водночас, прикладні можливості багатоеlementних халькогенідів та халькогалогенідів перехідних металів слабо реалізуються на практиці.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка та на кафедрі хімії та фізики Національного університету водного господарства та природокористування (м. Рівне) і відповідає, згідно з Законом України “Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки”, пріоритетним напрямкам “Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави” та “Нові речовини і матеріали”. Робота виконувалась в межах трьох фундаментальних та однієї прикладної держбюджетних тем, а саме: “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) кафедри фізичної та колоїдної хімії та “Наукові та експериментальні основи виготовлення композитних оксидних, халькогенідних матеріалів з пролонгованим ресурсом експлуатації” (2021–2022 рр., № державної реєстрації 0121U109620) кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка,

у яких дисертант брав безпосередню участь як виконавець, а також “Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей макро- та нанорозмірних оксидних, халькогенідних та халькогалогенідних напівпровідникових сплавів” (2019–2023 рр., № державної реєстрації 0119U000582), яка виконувалась на кафедрі хімії та фізики Національного університету водного господарства та природокористування, в якій дисертант брав безпосередню участь як науковий керівник.

За роботу “Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей нових функціональних матеріалів багатоцільового призначення” дисертант отримав Премію Верховної Ради України найталановитішим молодим ученим в галузі фундаментальних і прикладних досліджень та науково-технічних розробок за 2015 рік (постанова Верховної Ради України від 07.09.2016 р. № 1495-VIII). Впродовж 2016–2017 та 2020–2021 рр. отримував стипендію Кабінету Міністрів України (стипендія для молодих вчених).

Наукова новизна одержаних результатів

В роботі вперше:

- 1) методами фізико-хімічного аналізу з'ясовано механізми формування, температурні та концентраційні інтервали існування тетрарних сполук $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$, $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$, $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$, $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ та $\text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2$;
- 2) в позитивних електродах електрохімічних комірок здійснено низькотемпературний ($T < 600$ К) синтез рівноважного набору фаз окремих ділянок концентраційного простору досліджуваних систем, що містять сполуки AgFeX_2 , Ag_2FeX_2 , $\text{Ag}_2\text{FeDSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeGeTe}_4$, $\text{Ag}_{6,72}\text{Pb}_{0,16}\text{Ge}_{0,84}\text{S}_{5,20}$, $\text{Ag}_{6,48}\text{Pb}_{0,19}\text{Ge}_{0,81}\text{S}_{5,05}$, $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}$, $\text{Ag}_{19}\text{Te}_6\text{Y}_7$, $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Y}_3$, $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Y}$, $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Y}$ ($D = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $Y = \text{Cl}, \text{Br}$) та Ag_3TeBr з метастабільних сумішей простих речовин, або ж простих речовин та бінарних чи тернарних сполук;
- 3) виявлено особливість поліморфізму сполук AgFeSe_2 , AgFeTe_2 , $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeSnSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ та $\text{Ag}_2\text{FeGeTe}_4$, які існують в двох температурних інтервалах T - x простору відповідних систем, розділених двофазною областю;
- 4) запропоновано підхід до з'ясування фазового стану (рівноважний чи метастабільний) окремих тернарних чи тетрарних неорганічних сполук за умов, коли існують кінетичні перешкоди досягненню стану термодинамічної рівноваги, який полягає у співставленні значень ЕРС електрохімічних комірок з різними співвідношеннями гетерофазних сумішей позитивних електродів при низькотемпературному синтезі фаз;
- 5) з'ясовано рівноважний фазовий склад низки ділянок багатоелементних систем за $T < 600$ К шляхом порівняння стандартних значень енергій Гіббса

($\Delta_f G^\circ$) утворення сполук у межуючих фазових областях. Співпадіння значень $\Delta_f G^\circ$ розрахованих за принципово різними потенціалвизначаючими реакціями є доказом достовірності поділу концентраційного простору систем за участі досліджуваних сполук;

- 6) розраховано основні термодинамічні функції 30 тернарних та тетрарних халькогалогенідів та халькогалогенідів за температурними залежностями ЕРС електрохімічних комірок. Для частини сполук визначено ентальпії фазових переходів;
- 7) 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 значення одержаних результатів

1. Отримано комплекс даних щодо фазових рівноваг та термодинамічних властивостей халькогенідів і халькогалогенідів деяких перехідних металів. Такі дані можуть бути використані для розробки нових методів та вибору умов синтезу напівпровідникових матеріалів із заданим набором фізико-хімічних властивостей. Окрім того, результати розрахунків термодинамічних функцій сполук є основою для подальшого моделювання фазового простору багатоелементних систем методом CALPHAD (*англ. CALculation of PHAse Diagrams*).
2. Аргументовано доцільність використання як твердого електроліту електрохімічних комірок більш технологічно простих склоподібних матеріалів Ag_2GeS_3 , $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$ та $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{I}$ порівняно з кристалічними сполуками $\alpha\text{-AgI}$ і Ag_4RbI_5 . Описані методологічні особливості виконання вимірювань ЕРС з різними твердими електролітами, нерівноважними сумішами фаз позитивних електродів ЕХК тощо можуть бути використані для подальшого вдосконалення експериментальних методик визначення термодинамічних властивостей неорганічних сполук та реакцій за їхньої участі.
3. Запропоновано метод визначення термодинамічної стійкості сполук за $T < 600 \text{ K}$ у спосіб використання їх як складових гетерофазної суміші позитивного електроду ЕХК.
4. На прикладі сполук AgFeSe_2 , AgFeTe_2 , $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeSnSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$ та $\text{Ag}_2\text{FeGeTe}_4$ показано, що низькотемпературний електрохімічний синтез у потенціалвизначаючих електрохімічних процесах є перспективним методом отримання таких матеріалів за відносно низьких температур ($T < 600 \text{ K}$), що суттєво розширює перелік магнітних напівпровідників, які можуть представляти інтерес для сучасної електроніки.
5. Отримані наукові результати можуть бути використані у навчальному процесі, зокрема, при викладанні курсів “Фізична хімія”, “Електрохімія” та

“Фізика і хімія твердого тіла” тощо для студентів, підготовка яких ведеться за спеціальностями, які відповідають галузі знань 10 Природничі науки.

За матеріалами дисертації опубліковано 1 розділ монографії у закордонному видавництві, 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, 3 праці у наукових фахових виданнях України, 1 статтю в закордонному виданні) та 16 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

Дисертаційна робота складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, семи розділів, висновків, списку використаних літературних джерел і трьох додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 312 сторінок, у тому числі основний текст – 259 сторінок. Робота містить 109 таблиць та 98 рисунків. Список використаних літературних джерел нараховує 450 найменувань.

У **першому розділі** проаналізовано літературні джерела за темою дисертації. Подано дані про фазові рівноваги в бінарних ($\text{Ag}-\{\text{S}, \text{Se}, \text{Te}\}$, $\text{Ag}-\{\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}\}$, $\{\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}\}-\{\text{S}, \text{Se}\}$, $\{\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}\}-\{\text{S}, \text{Se}, \text{Te}\}$ і $\text{Fe}-\{\text{S}, \text{Se}, \text{Te}\}$), тернарних ($\text{Ag}-\{\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}\}-\{\text{S}, \text{Se}, \text{Te}\}$, $\text{Ag}-\text{Fe}-\{\text{S}, \text{Se}, \text{Te}\}$, $\text{Ag}-\{\text{S}, \text{Te}\}-\{\text{Cl}, \text{Br}\}$ і $\{\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}\}-\{\text{Ge}, \text{Sn}\}-\{\text{S}, \text{Se}\}$) та тетрарних ($\text{Ag}-\text{Fe}-\{\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}\}-\{\text{S}, \text{Se}, \text{Te}\}$, $\text{Ag}-\{\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pb}\}-\{\text{Ge}, \text{Sn}\}-\{\text{S}, \text{Se}\}$ і $\text{Ag}-\{\text{Hg}, \text{Sn}\}-\text{Se}-\{\text{Br}, \text{I}\}$) системах. Описано основні термодинамічні властивості халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів. Термодинамічні дані наведено у вигляді таблиць, що містять інформацію про системи, методи вимірювань, основні результати та температурні інтервали досліджень. Акцентовано увагу на необхідності більш детального вивчення багатоелементних систем, оскільки для частини із них інформація не є повною, суперечливою або взагалі відсутня.

У **другому розділі** наведено характеристики вихідних речовин, описано методики синтезу кристалічних сполук та стекел, а також фізико-хімічні методи досліджень зразків сплавів, серед яких ХФА, ДТА, ДСК-ТГ, СЕМ та ЕДХ.

У **третьому розділі** перераховано основні експериментальні методи досліджень термодинамічних властивостей сплавів. Показано, що метод ЕРС, порівняно з іншими експериментальними методами, є найточнішим для визначення термодинамічних властивостей сполук, зокрема енергії Гіббса. Його перевагою є пряме вимірювання хімічного потенціалу одного з компонентів системи, що дозволяє зменшити похибку, а, отже, суттєво підвищити точність розрахованих термодинамічних величин. Детально описано термодинаміку гальванічного елемента (ланцюга), основні вимоги до методу вимірювання ЕРС, його переваги та недоліки. Показано, що ключовою умовою використання

даного методу є вибір матеріалу іонного провідника (іоноселективної мембрани) з множини рідких і твердих електролітів. Охарактеризовано низку кристалічних та склоподібних твердих електролітів. 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.

У **п'ятому розділі** розглянуто термодинамічні властивості халькогенідів систем $\text{Ag-}\{\text{Zn, Cd, Pb}\}-\{\text{Ge, Sn}\}-\{\text{S, Se, Te}\}$ та фазові рівноваги на їхній основі.

У **шостому розділі** розглянуто термодинамічні властивості халькогалогенідів систем $\text{Ag-}\{\text{S, Te}\}-\{\text{Cl, Br}\}$ та фазові рівноваги на їхній основі.

У **сьомому розділі** розглянуто термодинамічні властивості халькогалогенідних суперіонних сполук систем Ag-Hg-Se-I , Ag-Sn-Se-Br та фазові рівноваги на їхній основі.

В цілому це велика експериментальна робота, надійність результатів та ґрунтовність висновків якої не викликає сумнівів. Але разом з тим до автора є деякі питання та зауваження:

- В списку умовних позначень автор пише, що стандартний стан відповідає температурі 298,15 і тиску 100 кПа, в той час, як в термодинаміці температура не стандартизується.
- В другому розділі не наведено конкретних даних про чистоту використаних речовин і відповідно немає висновку про їх придатність до прецизійних термодинамічних вимірювань.
- В більшості таблиць енергія Гіббса і ентальпія наведені для утворення речовини, а для ентропії наведено абсолютне значення, що дещо погіршує сприйняття матеріалу.
- Бажано було би хоча би для однієї з систем провести пряме калориметричне визначення теплот фазових переходів для підтвердження надійності одержаних результатів.
- В роботі не має розділу присвяченому загальному обговоренню всіх одержаних результатів, внаслідок чого створюється враження, що вона складається з чотирьох окремих експериментальних досліджень.
- Також бажано було би провести аналіз впливу будови досліджених сполук на термодинамічні властивості їх систем.

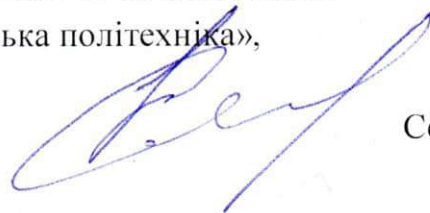
Зазначені зауваження не впливають на загальну високу оцінку роботи і не знижують наукову значимість отриманих автором результатів. Робота виконана на високому експериментальному і теоретичному рівні. Об'єктивність і достовірність наукових положень і висновків підтверджуються застосуванням широкого набору сучасних методів дослідження і добрим узгодженням результатів отриманих різними методами.

Основні наукові результати, отримані в процесі виконання дисертаційної роботи, достатньо повно висвітлені в опублікованих працях, а зміст автореферату повністю відповідає змісту дисертаційної роботи.

Тому, вважаю, що дисертаційна робота Мороза Миколи Володимировича «Термодинамічні властивості халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів та фазові діаграми систем на їхній основі», є завершеним фундаментальним дослідженням в галузі фізичної хімії, а одержані в процесі її виконання наукові результати вирішують важливу наукову проблему визначення термодинамічних властивостей, фазового складу та умов синтезу багатоелементних халькогенідів та халькогалогенідів окремих ділянок рівноважного $T-x$ простору систем $Ag-B^{II}-X^{VI}$, $Ag-D^{IV}-X^{VI}$, $Ag-B^{II}-D^{IV}-X^{VI}$, $Ag-X^{VI}-Y^{VII}$, $Ag-Hg-Se-I$ та $Ag-Sn-Se-Br$.

Дисертаційна робота за актуальністю, науковою новизною, практичним значенням результатів, обсягом експериментального матеріалу, глибиною його осмислення і обґрунтованістю висновків повністю відповідає вимогам пунктів 9, 10, 12 і 13 «Порядку присудження наукових ступенів» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. №567, із подальшими змінами, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія (102 Хімія).

Професор кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії
Національного університету «Львівська політехніка»,
доктор хімічних наук, професор



Сергеев В.В.

Підпис д.х.н., проф. Сергеева В.В. засвідчую:

Секретар Вченої ради Національного університету «Львівська політехніка»



Р.Б. Брилинський

30.08.2021 р.