ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Галій Оксани Зіновіївни „Вплив хімічного та фазового складу, а також стану поверхні на електрохімічні властивості сплавів ZrMnNiCrMe (Me = V, Al) та електродів на їх основі", представлену до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Представлена дисертаційна робота присвячена встановлення впливу хімічного та фазового складу сплавів типу AB_2 ($ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$) на електрохімічні властивості та кінетику електродних процесів на виготовлених із них електродах.

Формальні дані про структуру роботи.

Дисертаційна робота Галій О.З. складається із вступу, 7 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел літератури із 116 найменувань та викладена на 193 сторінках, містить 81 рисунок, 29 таблиць та 1 додаток.

Актуальність теми дисертації.

В останні десятиліття все більше поширення знаходять нікель-металогідридні акумулятори. Мобільні телефони, фотоапарати, ноутбуки, електроінструменти фірм Makita, Bosch, Skil і навіть деякі автомобілі сьогодні споживають електроенергію акумуляторів. З кожним роком акумулятори вдосконалюються, збільшуються їх ємність і струм, зменшуються розміри. Зберігання та транспортування водню у чистому вигляді - процес складний та небезпечний, тому відкриття здатності ряду інтерметалічних сполук до сорбції-десорбції водню обумовило розробку надійного, високоємного та безпечного способу його зберігання й транспортування. Визначальним фактором застосування сполук типу AB_2, так само, як і будь-яких інших, є висока циклічна стійкість при роботі в лужному електроліті, зниження якої пов'язане з механічним руйнуванням внаслідок значного об'ємного ефекту при гідруванні-дегідруванні та дії корозії. В результаті численних досліджень визначено два основних способи підвищення циклічної стійкості цирконієвих сполук AB_2: легування з метою зниження об'ємного ефекту при гідридоутворенні а також створення проникних для водню стійких оксидних плівок. Всі роботи, які проводяться для поліпшення характеристик нікель-метал-гідридних акумуляторів або розробки нових економічно рентабельних та екологічно безпечних катодних матеріалів для них, є актуальними.

Зв'язок роботи з планами дослідних робіт наукових установ.

Дисертаційна робота Галій О.З. відповідає основним науковим тематикам Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України та виконана в рамках тем відомчого замовлення НАН України: № 0111U002433 "Розробка екологічно чистих, енергоощадних водень-сорбуючих і фотокаталітичних матеріалів на основі сплавів і сполук магнію, перехідних і

рідкоземельних елементів для їх використання у водневій енергетиці та хімічних джерелах струму" (2011–2014 р.); № 115U001149 "Створення та дослідження водень-сорбційних і фотокаталітичних властивостей наноструктурованих, високоентропійних і плівкових матеріалів для отримання та накопичення водню, хімічних джерел струму" (2015–2017 р.); № 0118U003962 «Воденьсорбційні матеріали на основі Mg, його композитів, сплавів перехідних і рідкоземельних металів для стаціонарних систем зберігання водню, воднево-кисневих паливних комірок і хімічних джерел струму" (2018–2020 р.).

Ступінь новизни одержаних результатів.

У результаті проведення комплексу теоретичних та експериментальних досліджень в роботі одержано ряд нових даних та залежностей. Наукова новизна роботи полягає в тому, що автором вперше показано позитивний вплив дозованого окиснення сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Me_{0,1}$ (Me = V, Al) при їх витримці на повітрі на активацію і циклічну стійкість електродів на основі зазначених сплавів при електрохімічному насиченні воднем. Вперше методом імпедансної спектроскопії сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ визначено, що електроди з неокиснених і дозовано окиснених порошків сплаву характеризуються різними еквівалентними електричними схемами. Для електродів з неокиснених порошків лімітуючою стадією є процес переносу заряду. Після проведення 10-ти циклів заряду-розряду ця різниця нівелюється. Вперше встановлено кореляцію між циклічною стійкістю електродів із досліджених сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ та електрохімічною стабільністю при потенціодинамічному циклуванні в катодній області. Показано, що, чим менша різниця катодних струмів прямого та зворотного ходу, а також їх зміна протягом перших десяти циклів, тим краща їхня циклічна стійкість. Встановлено, що в залежності від швидкості охолодження при кристалізації сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ відбувається певна варіація фазового складу при незмінному вмісту компонентів, причому кількість фаз Zr_7Ni_{10}, найбільша по відношенню до фаз Лавеса у випадку великих швидкостей охолодження. Сплави з підвищеним вмістом фази Zr_7Ni_{10} найлегше активуються, що узгоджується з даними літератури про її каталітичну активність. Показано, що при витримці досліджених сплавів в 30 % розчині КОН відбувається пітингова корозія, причому у випадку попередньої витримки на повітрі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ (у порівнянні з таким без попередньої витримки) спостерігається більша кількість менших за розміром пітингів, що свідчить про рівномірнійший процес корозії. При гідруванні-дегідруванні такого сплаву зберігається більш рівномірний розподіл менших за розміром корозійних ділянок.

Ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків, сформульованих у дисертації, їх достовірність.

У роботі використано наступні взаємодоповнюючі та взаємоконтролюючі експериментальні методи дослідження: рентгенівська фотоелектронна

спектроскопія (РФС), оже-електронна спектроскопя (ОЕС), рентгенофазовий аналіз (РФА), скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), рентгенівський мікроаналіз (РМ), атомно-абсорбційна спектроскопія (ААС), електрохімічна імпедансна спектроскопія (ЕІС), циклічна вольтамперометрія (ЦВА), гальваностатичні та потенціодинамічні методи, гідростатичне зважування, хімічний аналіз, в тому числі імпульсна відновна екстракція та газова хроматографія (ІВЕ-ГХ).

Застосовані методи дозволяють одержувати кількісні дані з точністю, необхідною для вирішення поставлених в роботі задач. Наукові положення і висновки, які сформульовані в дисертації, підтверджені отриманими експериментальними даними, узгоджуються з існуючими положеннями і є достовірними.

Практичне значення виконаних досліджень полягають в тому, що здобуті результати дозволяють більш ефективно використовувати цирконієві сплави типу AB_2 в якості негативних електродів при створенні нових зразків нікель-металогідридних акумуляторів з підвищеною швидкістю активації та циклічною стійкістю.

Основні результати дисертаційної роботи.

У дисертаційній роботі на основі електрохімічних та фізико-хімічних досліджень встановлено, що активація електродів, спресованих зі свіжовиготовленого порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ з наступною витримкою на повітрі протягом 10–15 діб, відбувається швидше і збільшується їхня електрохімічна розрядна ємність у порівнянні з електродом без витримки на повітрі. Витримка на повітрі також позитивно впливає на швидкість активації електродів із порошку композитів з добавками до 50 мас. % нікелю. За допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії і Оже-електронної спектроскопії визначено механізм цього явища, який полягає в приповерхневому перерозподілі компонентів сплавів при їх окисненні із значним збільшенням вмісту нікелю на поверхні і утворенні каталітично активних центрів, що складаються з іонів та атомів нікелю (Ni^{2+} і Ni^0).

Методом імпедансної електрохімічної спектроскопії встановлено, що електроди, спресовані з неокисненого і дозовано окисненого порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ описуються різними еквівалентними електричними схемами. Для електрода з неокисненого порошку лімітуючою стадією є процес переносу заряду. Після проведення 10-ти циклів заряду-розряду ця різниця нівелюється.

Встановлено кореляцію між циклічною стійкістю електродів із досліджених сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Me_{0,1}$ (Me = V, Al) та їхньою електрохімічною стабільністю при потенціодинамічному циклуванні в катодній області, яка полягає в тім, що чим менша різниця катодних струмів прямого та зворотного ходу і їх зміна протягом перших десяти циклів, тим вища циклічна стійкість електрода. Електрод, виготовлений із витриманого на повітрі порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$, демонструє найбільшу стабільність при

потенціодинамічному циклуванні і, водночас, найкращу циклічну стійкість (за 500 циклів заряду-розряду втрата розрядної ємності електродом складає лише 25 %). Встановлено, що деякі компоненти сплавів (марганець, хром і нікель) при витримці сплавів на повітрі утворюють пасивні оксидні плівки, котрі сприяють підвищенню корозійної стійкості матеріалу в електроліті, що є причиною значного покращення їхньої циклічної стійкості.

Завдяки проведеному потенціодинамічному циклуванню протягом 10 циклів встановлена причина невідповідності максимальної активності свіжовиготовленого електрода зі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ в першому циклі та його найменшої максимально досягнутої розрядної ємності як наслідок втрати активності електродом при циклуванні. Визначено, що, чим більшу втрату активності зазнає електрод, тим менша його циклостійкість.

Встановлено, що в залежності від швидкості охолодження при кристалізації сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ відбувається певна варіація фазового складу при незмінному загальному вмісті компонентів, причому кількість фази Zr_7Ni_{10} найбільша по відношенню до фаз Лавеса C15 і C14 у випадках великих швидкостей охолодження. Сплави з підвищеним вмістом фази Zr_7Ni_{10} найлегше активуються, що узгоджується з даними літератури про каталітичні властивості цієї фази.

На прикладі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ показано, що використання неглибокого розряду до потенціалу E = –1,0 В, збільшення поруватості електродів, постадійна витримка сплаву на повітрі і зменшення розміру витриманих на повітрі частинок порошку сплаву сприяє підвищенню його циклічної стійкості.

Визначено особливості і механізми електрохімічної та хімічної корозії сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Me_{0,1}$ (Me = V, Al) в 30 % KOH. Показано, що при витримці досліджених сплавів в 30 % розчині KOH відбувається пітингова корозія, причому у випадку попередньої експозиції на повітрі ванадійвмісного сплаву утворюється більша кількість пітингів, але вони мають менші розміри, як за площею, так і по глибині, що робить процес корозії більш рівномірним. При гідруванні-дегідруванні такого сплаву зберігається рівномірнійший розподіл менших за розміром корозійних ділянок.

Відповідність змісту дисертації, автореферату та публікацій.

Опубліковані статті та автореферат досить повно відображають приведений в дисертації матеріал. Основні результати роботи викладені в 8 статтях, опублікованих в наукових журналах та збірниках наукових праць, а також в 8 тезах доповідей наукових конференцій (загальний список публікацій складає 16 найменувань). Всі розділи роботи достатньо повно висвітлені у фахових наукових виданнях. Висновки логічно обґрунтовані отриманими результатами.

Запитання та зауваження:

1. Як впливає швидкість охолодження багатокомпонентного сплаву в процесі його синтезу на електрохімічні характеристики електрода при потенціодинамічному або гальваностатичному циклюванні?

2. Які електрохімічні комірки були взяті для роботи, і чи були розділені в них катодна та анодна камери?

3. Для виготовлення електродів з порошків сплавів в якості зв'язуючого брали фторопласт. Відомо, що фторопласт має високий електроопір. Як впливає фторопласт на електродні характеристики?

4. В якості добавки в активну масу електрода брали порошок нікелю. Яким був розмір зерен порошку нікелю?

5. Чому збільшення тривалості витримки сплаву на повітрі від 15 до 60 днів погіршує питомі характеристики і розрядну ємність електрода при циклюванні?

6. Чому приведені на рисунках 6.10 (а, б, в) залежності питомої розрядної ємності свіжої активної маси від потенціалу розрізняються між собою?

7. Які критерії електрохімічної активності багатокомпонентного сплаву використовуються в роботі? На сторінці 111 говориться про втрати активності, виражені в мА, однак необхідно було б привести такі дані в мА·год/г.

8. Як впливають електрохімічне окиснення порошків сплавів та робоча температура на стійкість порошків в розчині КОН (стор. 131)?

9. В дисертації присутні описки та невдалі вирази, наприклад, на сторінках 73, 76, 151, 156.

10. На стор. 164 дисертації (п. 8) написано, що "встановлено граничний час витримки сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ на повітрі ...", але не приведене його значення.

Висловлені вище зауваження не стосуються основних висновків роботи та не зменшують цінності одержаних автором результатів. Наведений в дисертаційній роботі матеріал свідчить, що дисертантом виконаний великий об'єм експериментальних робіт з використанням сучасних фізико-хімічних методів досліджень. Дисертаційна робота є цінним з наукової та практичної точки зору дослідженням в галузі фізичної хімії. Вона є завершеною науково-дослідною роботою, в якій детально теоретично та експериментально обґрунтовано підходи до створення електродів на основі сполук AB_2 із зазначених сплавів, що дозволяє більш ефективно використовувати їх при створенні нових зразків нікель-металогідридних акумуляторів, зокрема з підвищеною циклічною стійкістю. Наведені докази висновків достатньо переконливі.

В цілому рецензована робота Галій О.З. виконана на високому науковому рівні і за актуальністю обраної теми, обсягом, достовірністю та рівнем апробації отриманих експериментальних результатів, науковою новизною, обґрунтованістю висновків, практичною цінністю дисертаційна робота „Вплив хімічного та фазового складу, а також стану поверхні на електрохімічні властивості сплавів ZrMnNiCrMe (Me = V, Al) та електродів на їх основі" відповідає вимогам пп. 9 та 11–14 «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 року, № 1159 від 30 грудня 2015 року та № 567 від 27

липня 2016 року, а її автор, Галій Оксана Зіновіївна, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент:
завідувач лабораторії
матеріалів електрохімічної енергетики
Інституту загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України
доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник Ю.К. Пірський

Власний підпис зав. лаб., Ю.К. Пірського засвідчую:
вчений секретар ІЗНХ ім. В.І. Вернадського
НАН України, канд. хім. наук Л.С. Лисюк