

ВІДГУК
офіційного опонента на дисертацію О.З. Галій
«Вплив хімічного та фазового складу, а також стану поверхні
на електрохімічні властивості сплавів ZrMnNiCrMe (Me = V, Al)
та електродів на їх основі», представленій на здобуття наукового
ступеня кандидата хімічних наук.

Вступ.

Існуючі зараз проблеми щодо зростаючого світового попиту на паливо та енергію роблять нагальним пошук альтернативних джерел енергії. На даний час таким високоенергетичним і безпечним джерелом є водень, а виявлення здатності деяких інтерметалічних сполук (ІМС), зокрема, типу AB_2 , до сорбції-десорбції водню обумовлює розробку надійного, високоемного та безпечного способу його накопичення, зберігання й транспортування, а також створення електродних матеріалів для нікель-металогідридних акумуляторів.

Тепер необхідно сказати наступне. До сучасних електрохімічних джерел струму практика висуває декілька простих і зрозумілих вимог:

- якомога більша електрорушійна сила (ЕРС) пристрою;
- найменш можливе відхилення різниці потенціалів між електродами в ЕРС при роботі джерела;
- велика питома ємність джерела струму (тобто запас енергії на одиницю маси й об'єму);
- максимально висока питома потужність (кількість енергії, що віддає джерело за одиницю часу одиницею маси або об'єму);
- максимально низький саморозряд (втрата ємності акумулятора в його розімкненому стані).

Тому сформульовану мету роботи – „встановлення впливу хімічного та фазового складу металічних сплавів на електрохімічні властивості та кінетику електродних процесів на виготовлених із них електродів” – слід вважати дуже важливою. І, як наслідок, досягнення поставленої мети (1-6 та позиції автореферату, стор. 2-3), є цілком можливими.

Відомо, що для сполук AB_2 характерна мала швидкість активації, внаслідок формування поверхневого оксидного шару при їх контакт з повітрям та низька циклічна стійкість в лужних електролітах. Виходячи з цього, дисертаційна робота О.З.Галій, в якій зазначена необхідність покращення цих головних характеристик сполук AB_2 , є *актуальною*.

Більшість досліджень електрохімічних властивостей сплавів на основі сполук AB_2 проводилися на електродах із додаванням міді або нікелю аж до 80% за об'ємом, що створює сприятливі кінетичні умови проведення електрохімічної реакції. Крім того, значна кількість у складі електродів активуючих добавок зменшує „об'ємний ефект” при гідруванні, що уповільнює їх механічне руйнування і зниження циклічної стійкості. Тому *важливими* є також проведені у цій роботі дослідження електрохімічних властивостей електродів на основі сполук AB_2 без додавання активуючих. Додамо також, що дана дисертаційна робота відповідає основним науковим напрямкам Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України та виконана в рамках тем відомчого замовлення НАН України.

Короткий аналіз змісту роботи

Дисертація викладена на 193 сторінках і складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку цитованої літератури (116 найменувань) та містить 29 таблиць і 81 рисунок.

У *вступі* обґрунтовано необхідність проведення досліджень за обраною темою та її актуальність, чітко сформульовано мету й основні задачі роботи, визначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, описано об'єкти дослідження та відображений особистий внесок здобувача.

Загальна частина роботи представлена в розділах 1-2.

У *першому розділі* наведено „Огляд літератури” (за темою дисертації) та проведено аналіз електрохімічної поведінки сполук типу AB_2 в якості матеріалів для накопичення та зберігання водню. Особливу увагу приділено визначенню існуючих способів запобігання основних недоліків даного типу сполук, а саме низької швидкості активації та незначної циклічної стійкості.

У *другому розділі* „Методики експериментів, методи досліджень та атестація сплавів” описано методи отримання та дослідження сплавів типів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Me_{0,1}$ ($Me = V, Al$) та виготовлених із них електродів, а також викладено результати їх атестації. Застосовано наступні методи дослідження фізико-хімічних характеристик сплавів: рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС), Оже-електронна спектроскопія (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, у тому числі імпульсна відновна екстракція та газова хроматографія (ІВЕ-ГХ).

Змістовна частина роботи представлена в розділах 3-7.

У *третьому розділі* „Структура та морфологія сплавів” викладено результати досліджень морфології, структури та фазового складу обраних сплавів. Встановлено, що основні фази їх складаються з кубічної (C15) і гексагональної (C14) структур; виявлено також фази Zr_7Ni_{10} і Zr_9Ni_{11} . Зразки сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ різної маси відрізняються вмістом фази Zr_7Ni_{10} (9 і 5 об. %), що може бути пов’язано з різною швидкістю їх охолодження при кристалізації.

У *четвертому розділі* „Активация та механоактивация сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ ” наведено результати дослідження швидкості активации електродів зі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ без добавок та з добавками 10, 20 і 50 мас. % нікелю з наступним ромолом у вібротрині ”ГМ 9458” (Німеччина) протягом 10 хв. і з витримкою на повітрі у вигляді порошоків та спресованих електродів. Встановлено, що активация витриманих на повітрі електродів протягом 10–15 діб, спресованих зі свіжовиготовленого порошку сплаву, відбувається швидше і збільшується їхня електрохімічна розрядна ємність (у порівнянні з електродом без витримки на повітрі). Експозиція на повітрі позитивно впливає на швидкість активации електродів із механоактивованого сплаву з додаванням до 50 мас. % нікелю. Зазначено, що при електрохімічному насиченні воднем сполук AB_2 у закритій комірці (аккумуляторі) максимальна розрядна ємність значно зростає.

У *п’ятому розділі* „Фізико-хімічні властивості” наведено результати дослідження сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ методами РФЕС, ОЕС, ЕІС, РФА і ІВЕ-ГХ.

За допомогою РФЕС і ОЕС встановлено, що причиною підвищеної швидкості активации електродів, виготовлених з досліджених сплавів (внаслідок їх дозованої витримки на повітрі) є приповерхневий перерозподіл компонентів сплавів при їх окисненні в бік збільшення вмісту нікелю на поверхні й утворенні каталітично активних центрів, які формуються з іонів та атомів нікелю.

Методом імпедансної спектроскопії визначено, що поведінка електродів, спресованих з неокиснених (і дозовано окиснених) порошоків сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ описується різними еквівалентними електричними схемами. При цьому, для електрода, виготовленого з неокисненого порошку, лімітуючою стадією є перенос заряду.

У шостому розділі (на мій погляд головному) „Електрохімічні властивості сплавів та фактори, що впливають на їхню циклічну стійкість” викладено результати потенціодинамічного циклювання електродів зі сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Me_{0,1}$ ($Me = V, Al$) та фактори, які впливають на стійкість ванадійвмісного сплаву. Встановлено кореляцію між циклічною стійкістю електродів із обох сплавів і їхньою електрохімічною стабільністю при потенціодинамічному циклюванні в катодній області, яка полягає в тому, що чим менша різниця катодних струмів прямого та зворотного ходу та їх зміна від циклу до циклу, тим вища циклічна стійкість електродів. Найбільшої електрохімічної стабільності при потенціодинамічному циклюванні досягають електроди, спресовані з витриманих на повітрі порошоків сплавів. За допомогою методу ЦВА показано, що електрод, який при гідруванні-дегідруванні найбільше всього втрачає активність, зазнає суттєвого механічного руйнування, в результаті чого демонструє найнижчу циклічну стійкість.

На прикладі ванадійвмісного сплаву показано, що використання неглибокого розряду (наприклад, до різниці потенціалів $E = -1,0$ В, збільшення поруватості електродів, постадійна витримка сплаву на повітрі та зменшення розмірів витриманих на повітрі частинок порошку сплаву сприяють підвищенню його циклічної стійкості.

У сьомому розділі наведено результати досліджень корозійно-електрохімічних властивостей сплавів, проведених методами СЕМ, ААС і поляризаційних кривих. Встановлено, що механізм корозії обох сплавів без витримки та з витримкою на повітрі протягом 7 і 15 діб із наступною витримкою в 30 % розчині КОН однаковий і має пітинговий характер. Однак, попередньо витриманий на повітрі зразок із наступною витримкою в розчині КОН формує більшу кількість пітингів, але всі вони мають менші розміри, як за площею, так і по глибині зразків, що робить процес корозії матеріалу більш рівномірним. При гідруванні-дегідруванні витриманого на повітрі зразка зберігається рівномірніший розподіл менших за розміром корозійних ділянок.

Наукова новизна роботи, як її бачить опонент:

- уперше показано, що дозоване окиснення сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Me_{0,1}$ ($Me = V, Al$) при їх витримці на повітрі приводить до прискорення процесу активації та підвищення циклічної стійкості при електрохімічному насиченні воднем;
- уперше методом імпедансної спектроскопії сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ визначено, що електроди, виготовлені з неокиснених і дозовано окиснених порошоків сплаву, характеризуються різними еквівалентними електричними схемами. Для електродів з неокиснених порошоків лімітуючою стадією є перенос заряду. Після 10-ти циклів заряду-розряду ця різниця нівелюється;

- уперше 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 електрохімічною стабільністю при потенціодинамічному циклюванні в катодній області. Показано, що, чим менша різниця катодних струмів прямого та зворотного ходу, а також їх зміна протягом перших десяти циклів, тим вища 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 загальному вмісті 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 з'являється 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 саме без попередньої витримки) спостерігається додаткова кількість менших за розміром пітингів, що свідчить про рівномірніший процес корозії. При гідруванні-дегідруванні такого сплаву зберігається рівномірний розподіл менших за розміром корозійних ділянок.

Практичне значення результатів роботи.

Показано, що дозоване окиснення на повітрі порошків сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Me_{0,1}$ ($Me = V, Al$), а також збільшення вмісту фази Zr_7Ni_{10} у складі алюмінійвмісного сплаву сприяють підвищенню електрохімічної активності. Це дозволяє оптимізувати технологію виготовлення електродів із зазначених сплавів і більш ефективно використовувати їх при створенні нових зразків нікель-металогідридних акумуляторів, зокрема з підвищеною циклічною стійкістю.

Підсумовуючи сказане про новизну та практичну цінність результатів, слід погодитися з твердженням пошукача, а саме „Розроблено методологію формування поліфункціональних електродів для нікель-металогідридних акумуляторів, що дозволяє отримувати зразки з підвищеною активністю і циклічною стійкістю” (автореферат, с. 15-16, висновок № 6). Якщо висловитися у загальному плані, то методологія це є комплексний підхід до формулювання нових принципів організації реакційного простору електродних матеріалів – утворення композитів з унікальними фізико-хімічними та експлуатаційними характеристиками.

Достовірність та обґрунтованість результатів не викликає сумнівів, оскільки в роботі використано сучасні взаємодоповнюючі та взаємоконтролюючі методи дослідження та проведено детальне порівняння даних, отриманих різними методами. Представлені результати відповідають існуючим положенням фізико-хімічної практики, а сформульовані висновки є надійно експериментально та теоретично обґрунтовані.

Між тим, до роботи необхідно зробити зауваження, поставити деякі питання та надати рекомендації:

1. У Розділі 2 (с. 60 – 62) рисунки 2.2 та 2.3, прокоментовані недостатньо змістовно.
2. На с. 34, 35, 36, 41 використані вислови «...обробка фторидними розчинами...», «...у фторвмісних розчинах...», хоча там безумовно йдеться про «фторидвмісні розчини».
3. У розділах дисертації «Список опублікованих праць», «Додаток А» та в Авторефераті (позиції 15 та 16) неправильно подані посилання на власні Тези доповідей (є Гайворонська К.О., а потрібно - Грайворонська К.О.).
4. Пункт 5 Висновків до дисертації щодо виконаних корозійних досліджень слід було б представити більш розгорнуто.
5. Наведене на с. 73 дисертації твердження про «...однаковий вміст компонентів у зразках...» є очевидним.
6. Як треба розуміти вираз: «...із використанням „ідеальних” зовнішніх кінетичних умов проведення електрохімічної реакції» на с. 50?
7. У науковій літературі загально прийнятими для методу Рентгенівської фотоелектронної спектроскопії використовуються абрєвіатури – РФЕС та ЕСХА. Попри це, в роботі скрізь використано хибну абрєвіатуру РФС.
8. У дисертації та своїх публікаціях пошукач використовує назву циклічного процесу – «циклування». Між тим, існує інша назва цього ж процесу - «цикліювання». Що ж є правильним з позицій української лінгвістики?
9. Рекомендація пошукачу - ознайомитись з такою літературою:
 - Ю.М. Гуфан. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982 – 304с.
 - А.А. Смирнов. Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979 – 368с.

Зроблені зауваження не є принциповими та не знижують високого наукового значення роботи в цілому.

Заключна оцінка дисертаційної роботи.

У цілому матеріали дисертації свідчать про її високий науковий та експериментальний рівень. Зауваження не мають принципового впливу на загальну позитивну оцінку роботи. Автореферат, публікації та тези доповідей на наукових конференціях передають основний зміст роботи.

На основі викладеного вважаю, що представлена дисертаційна робота, за актуальністю обраної теми, обсягом отриманого експериментального матеріалу, теоретичним і практичним значенням результатів та обґрунтованістю висновків, цілком відповідає вимогам 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою КМУ № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами), внесеними згідно з Постановою КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р., а пошукач – О.З. Галій – заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

28 листопада 2018 року

Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка
Національної академії наук України.
Завідувач лабораторії електрохімії наноматеріалів,
доктор хімічних наук, професор



Ю.О. Тарасенко

Власноручний підпис проф. Ю.О. Тарасенка засвідчую
Вчений секретар ІХП НАН України,
кандидат хімічних наук



А.М. Дацюк