Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0418U001263

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 23-03-2018

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Кордан Василь Михайлович.

2. Kordan Vasyl Mykhailovych

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: кандидат наук

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 02.00.01

Назва наукової спеціальності: Неорганічна хімія

Галузь / галузі знань: Не застосовується

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 14-03-2018

Спеціальність за освітою: хімія

Місце роботи здобувача: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська 1, м. Львів, Львівська обл., 79000, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д 35.051.10

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська 1, м. Львів, Львівська обл., 79000, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська 1, м. Львів, Львівська обл., 79000, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 31.17.15

Тема дисертації:

1. Синтез, структурні та електрохімічні характеристики інтерметалідів систем {La, Tb, Ti, Zr}□Mg□{Sn, Sb} та твердих розчинів на основі Tb2Ni17

2. Synthesis, structural and electrochemical characteristics of intermetallic systems of {La, Tb, Ti, Zr}–Mg–{Sn, Sb} and solid solutions on the basic of Tb2Ni17.

Реферат/анотація:

1. Синтез нових сполук, дослідження структури та фізико-хімічних характеристик інтерметалідів є пріоритетним завданням для науковців, що працюють у напрямку неорганічної хімії та матеріалознавства. Основними завданнями дисертаційної роботи є синтез, дослідження структури та вивчення електрохімічних властивостей інтерметалічних сполук під час електрохімічного гідрування, електрохімічної інтеркаляції літію та магнію та впливу легуючих компонентів на ці процеси. Мотивація вибору інтерметалідів у досліджених системах (двокомпонентні, трикомпонентні, багатокомпонентні) – достатні розміри пустот і каналів для включення атомів гідрогену, літію та магнію у їхню структуру. В дисертаційній роботі вперше досліджено взаємодію компонентів у системах La–Mg–Sn, Ti–Mg–Sn, Ti–Mg–Sb при 400 °C, побудовані ізотермічні перерізи їхніх діаграм стану, рентгенівськими методами порошку та монокристалу визначено та уточнено кристалічну структуру низки тернарних сполук, твердих розчинів, встановлено межі їхніх областей

гомогенності, використовуючи методи рентгенівської дифракції та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. В більшості випадків в обмежених твердих розчинах на основі бінарних сполук утворюється статистична суміш (Mg, Sn) чи (Mg, Sb), що пояснюється близьким значенням атомних радіусів цих елементів. Встановлено, що при включенні атомів магнію в октаедричні пустоти 2b бінарних сполук α-La5Sn3, Y5Sn3, Gd5Sn3, Ti5Sn3, Zr5Sn3 зі структурою Mn5Si3 при граничному складі твердого розчину утворюються надструктури типу Hf5CuSn3. На основі бінарних сполук Y5Sn3 та Gd5Sn3 утворюються тверді розчини включення та надструктури Y5Sn3Mg0,8 та Gd5Sn3Mg0,8 при їхніх граничних складах. Протяжність твердих розчинів включення Y5Sn3Lix, Gd5Sn3Lix синтезованих електрохімічним методом досягає 0,9 Li / ф.о., а термічним – 1,0 Li / ф.о. Електродний матеріал на основі Zr5Sn3 демонструє питому ємність 160-140 мА•год / г у літій-іонному прототипі хімічного джерела електричної енергії та 110-90 мА•год / г в магній-іонному. Найбільший вплив на корозійну стійкість та ефективність електрохімічних процесів здійснюють s- (Li,Mg) чи p-елементи (Sb,Bi) як легуючі домішки. Сплав Tb2Ni15,6Li0,6Mg0,8 демонструє 95 % кулонівської ефективності протягом 50 циклів, Tb2Ni15,2Li0,6Mg0,6Sb0,6 демонструє кулонівську ефективність на рівні ~83 % після 100 циклів заряд-розряду. Для інтерпретації будови хімічного зв'язку у 5 фазах: LaMgSn (структурний тип TiNiSi), LaMgSn2 (власний структурний тип), Zr5Sn3 (структурний тип Mn5Si3), Zr5Sn3M, M = Li, Mg (структурний тип Hf5CuSn3) використано результати розрахунку функції локалізації електронної густини. Встановлено, що для сполуки LaMgSn характерним є утворення полікатіонних [La]α+ та поліаніонних [Mg,Sn]α- шарів, спричинених зміщенняи електродної густини до атомів Mg та Sn. Густина заселеності енергетичних станів на рівні Фермі вказує на домінуючий металічний тип провідності. У сполуці LaMgSn2 виявлено частку ковалентного зв'язку, що проявляється в зменшених міжатомних віддалях між атомами Sn1–Sn1 та підвищеній величині енергії (-iCOHP = 1,918 еВ). Заселеність густини станів на рівні Фермі вказує на металічний тип зв'язку та не виключає частку ковалентного. Розрахунок локалізації електронної густини на прикладі твердих розчинів Zr5Sn3Mx, M = Li, Mg демонструє взаємодію між атомами Zr та Li, Mg. Величина енергії взаємодії між атомами літію та цирконію становить -iCOHP = 0,414 еВ, для між магнієм та цирконієм -iCOHP = 1,62 еВ. Вище значення енергії взаємодії призводить до повільнішої дифузії магнію в матеріалі електрода, що впливає на його електрохімічні характеристики.

2. Synthesis of new compounds, investigation of the structure, physical and chemical characteristics of intermetallics is the main task for scientists who work in the field of inorganic chemistry and materials science. The main tasks of the dissertation are synthesis, investigation of the structure and electrochemical properties of intermetallic compounds during electrochemical hydrogenation, electrochemical intercalation of Li and Mg and study of the influence of doping components on these processes. Motivation for selection of the intermetallics in the studied systems (two-component, three-component, multi-component) is sufficient volumes of voids and channels for the intercalation of H-, Li-and Mg-atoms into their structure. The interaction of the components in the La–Mg–Sn, Ti–Mg–Sn, Ti–Mg–Sb systems was investigated at 400 °C for the first time, the isothermal sections of their phase diagrams were constructed in full concentration range, the crystal structures of ternary compounds and solid solutions were determined and refined from X-ray powder and single crystal diffraction data, the homogeneity ranges of the compounds and solid solutions were determined using X-ray diffraction and energy-dispersive X-ray spectroscopy. In most cases the statistical mixture (Mg, Sn) or (Mg, Sb) is formed in limited solid solutions of substitution on the basis of binary compounds that can be described by similar values of the atomic radii of the components. It was established that binary intermetallisc α-La5Sn3, Y5Sn3, Gd5Sn3, Ti5Sn3, Zr5Sn3 with Mn5Si3-type of structure form solid solutions of inclusion of Mg-atoms into octaherdral voids 2b with the formation of Hf5CuSn3-superstructure at the boundary compositions of the solid solutions. Y5Sn3 and Gd5Sn3 binary compounds form solid solutions of inclusion and Y5Sn3Mg0.8 and Gd5Sn3Mg0.8 superstructures at their boundary compositions. The extension of the solid solutions of inclusion Y5Sn3Lix, Gd5Sn3Lix synthesized by the electrochemical method reaches 0.9 Li / f.u., by thermal method reaches 1.0 Li / f.u. The electrode material based on Zr5Sn3 shows a capacity of 160-140 mA•h / g in the Li-ion prototype of the battery and 110-90 mA•h / g in the Mg-ion prototype of battery. The greatest influence on the corrosion resistance and Coulomb efficiency of the electrochemical processes have doping components s- (Li,Mg) or p- (Sb,Bi) metals. The Tb2Ni15.6Li0.6Mg0.8 alloy

exhibits 95.0 % of Coulomb efficiency after 50 cycles and Tb2Ni15.2Li0.6Mg0.6Sb0.6 alloy exhibits ~83 % of Coulomb efficiency after 100 charge-discharge cycles. The results of the calculation of the electron localization function for 5 phases are used to interpret the chemical bonding in them, e.g. LaMgSn (structure type TiNiSi), LaMgSn2 (own structure type), Zr5Sn3 (structure type Mn5Si3) and Zr5Sn3M, where M = Li, Mg (structure type Hf5CuSn3). The formation of polycation layers based on [La]□+ and polyanionic layers [Mg,Sn]□- is observed for the LaMgSn compound as a result of displacement of electronic density to Mg- and Sn-atoms. The density of states at the Fermi level indicates metallic type of conductivity as dominant. Partially covalent bonding was detected in the LaMgSn2 compound and was confirmed by the reducing of interatomic distances between Sn1–Sn1 atoms, d = 2.948 Å (-iCOHP = 1.918 eV). The density of the states at the Fermi level indicates that metallic type of bonding is dominant but covalent interactions are also possible in the structure. The calculation of the electron localization function of the solid solutions Zr5Sn3Mx, M = Li, Mg demonstrates the interaction between atoms of Zr and Li, Mg. The value of the energy of interaction between the lithium and zirconium atoms is -iCOHP = 0.414 eV, between magnesium and zirconium -iCOHP = 1.62 eV. The higher value of the energy of interaction leads to a slower diffusion of Mg in the electrode material that affects on its electrochemical characteristics.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:

Підсумки дослідження:

Публікації:

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації:

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Павлюк Володимир Васильович
2. Pavlyuk Volodymyr Vasylovych

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Завалій Ігор Юліянович

2. Zavaliy Ihor Yulijanovych

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Парасюк Олег Васильович

2. Parasyuk Oleg Vasylovych

Кваліфікація: к. х. н., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Рецензенти

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради Каличак Ярослав Михайлович.

Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні

Каличак Ярослав Михайлович.

Відповідальний за підготовку облікових документів

Реєстратор

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності



Юрченко Т.А.