

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Дмитріва Григорія Степановича «Взаємодія літію з *d*-металами та *p*-елементами III-V груп», поданої на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія (102 – Хімічні науки).

Пошук нових функціональних матеріалів для потреб електронної техніки з комплексом необхідних фізико-хімічних, електрофізичних та механічних властивостей є пріоритетним завданням сучасного неорганічного матеріалознавства. Особлива увага приділяється енергозберігаючим технологіям, які забезпечують енергетичну незалежність України. Завдяки своїм унікальним властивостям літій (легкий метал з найнижчим електродним потенціалом) набув широкого практичного використання в хімічних джерелах струму. Для покращення робочих характеристик літійвмісних електродів перспективним є залучення до композиції сплавів легуючих металів, які збільшують їх корозійну стійкість, міцність та пластичність. Поєднання літію, *d*-металів (широко використовуються в якості конструкційних матеріалів хімічних джерел струму та термоелектриків) та *p*-елементів III-V груп (неметали та метали) значно розширює можливість отримати надсучасних матеріалів з надзвичайно цікавими функціональними властивостями.

Розширенню кола нових матеріалів, які використовуються в якості хімічних джерел струму, сприяють наукові роботи щодо дослідження тернарних інтерметалідів літію з *d*-металами та *p*-елементами III-V груп. Вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у системах Li-*T*-*M* (де *T* – *d*-металами, *M* – *p*-елементами III-V груп), що дозволяє визначити склад проміжних сполук, концентраційні інтервали існування твердих розчинів проміжних фаз на їх основі, встановлення взаємозв'язку між кристалічною структурою, природою хімічного зв'язку та їх електрофізичними, оптичними властивостями визначають теоретичні основи щодо цілеспрямованого вибору раціональних складів для одержання нових матеріалів з передбачуваними властивостями для практичного застосування. Все це вказує на те, що дисертаційна робота Дмитріва Григорія Степановича є *актуальною*, має вагомe як *теоретичне*, так і *практичне* значення.

Актуальність дисертаційної роботи Дмитріва Г.С. засвідчує те, що вона виконана в рамках наукових напрямків кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету ім. Івана Франка у відповідності з державними науково-технічними програмами Міністерства освіти і науки України в рамках держбюджетних тем: «Кристалохімія інтерметалічних сполук (діаграми стану, структура, властивості) – основа пошуку нових матеріалів» (№0103U001888, 2003-2005 рр.); «Умови утворення та кристалохімічні особливості нових інтерметалідів» (№0106U001300, 2006-2008 рр.); «Інтерметаліди літію та цинку як електродні матеріали для хімічних джерел енергії» (№0106U001309, 2006-2008 рр.); «Нові інтерметаліди: синтез, структура та кристалохімічні закономірності»

(№0109U002070, 2009-2011 pp.); «Високоенергоємні електродні матеріали для металогідридних та літієвих хімічних джерел струму» (№0109U002077, 2009-2010 pp.); «Інтерметаліди для анодів літій-іонних та металогідридних батарей» (№0111U001089, 2011-2012 pp.); «Синтез, кристалічна структура, властивості нових сполук і фазові рівноваги в металічних системах» (№0112U001279, 2012-2014 pp.); «Нові високоенергоємні електродні матеріали для літій-іонних та металогідридних акумуляторів» (№0113U003056, 2013-2014 pp.); «Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями» (№0115U003257, 2015-2017 pp.); «Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення» (№0118U003609, 2018-2020 pp.); «Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення високоефективних матеріалів» (№0121U109766, 2021-2023 pp.), а також у рамках виконання українсько-німецьких проектів «Потрійні фазові діаграми, які включають фази Цинтля з структурним типом NaTi (B32)» (№0104U0109558, 2004-2005 pp.); «Нові легкі інтерметаліди літію для акумуляторів водню» (№0109U005600, 2009-2010 pp.).

Дисертаційна робота Дмитріва Григорія Степановича «Взаємодія літію з *d*-металами та *p*-елементами III-V груп» складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, восьми розділів (наведено обговорення літературних даних, методики експериментального дослідження, представлено результатів теоретичних і експериментальних досліджень та їх обговорення), висновків, переліку використаних літературних джерел та додатків, викладена на 331 сторінках (з них 292 сторінки основного тексту), містить 177 рисунки (18 рисунків у додатках), 82 таблиць (17 таблиць у додатках), список використаних джерел складається із 496 найменування.

У *вступі* обґрунтовано актуальності теми дослідження, сформульовано мету роботи, визначено задачі, обґрунтовано зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, надано відомості про їхню апробацію та публікацію результатів дисертації.

У *першому розділі* роботи проаналізовано фазові рівноваги у подвійних системах літій-*d*-метал, літій – *p*-елементи, вказано на спільні риси та відмінності фазоутворення у них. Так для систем літій-*d*-метали IV-VI груп характерним є незмішуваність компонентів, то в системах літію з *d*-металами VII, I, II груп характерним є утворенням проміжних бінарних сполук, формування твердих розчинів з широкими областями гомогенності, а також наявність поліморфізму. У системах літій – *p*-елемент спостерігається утворення бінарних сполук з вузькою областю гомогенності. Виняток складають фази Цинтля, які утворюються при взаємодії з металами III групи (кристалізуються в структурному типі NaTi: LiAl, LiGa та LiIn), для яких ширина області гомогенності досягає 30 ат.% (LiIn). При аналізі взаємодії у потрійних системах Li-T-M (T – *d*-метали, M – *p*-елементи) особливу увагу звернуто на незначний ступінь їх вивченості.

Грунтовний аналіз кристалічних структур проміжних сполук показав, що їм характерні як власні (для систем *d*-металів утворення унікальних структурних типів є домінуючою), так і повторювані структурні типи. Спираючись на відмінності електронної будови атомів літію, *d*-металів, *p*-елементів автором зпрогнозовано, що в потрійних системах за їх участю будуть утворюватися проміжні бінарні і тернарні фази з граничними твердими розчинами незначної протяжності.

Другий розділ присвячено огляду способів синтезу сплавів та монокристалів тернарних сполук, твердих розчинів на їх основі, експериментальних методів досліджень, які були використані при виконанні дисертаційної роботи. Дослідження походились на сучасних експериментальних установках із використанням методів локального аналізу зразків та монокристалів методами рентгенівської спектроскопії для встановлення їхнього якісного та кількісного складу; рентгенівського фазового та мікроструктурного аналізів для встановлення фазових рівноваг у досліджуваних системах; рентгеноструктурного аналізу (методи порошку та монокристалу) для дослідження кристалічних структур сполук; дослідження електрохімічних властивостей на двоелектродних прототипах хімічних джерел електричної енергії "Swagelok-cell", оптичних властивостей з використанням спектрофотометри Agilent Cary 5000 UV-vis-NIR, термічних досліджень методом диференційної скануючої калориметрії DSC-TG-DTG за допомогою аналізатора NETZSCH STA-449. Для дослідження кристалічних структур сполук залучено програмно-розрахункові комплекси LATCON, TREOR, DICVOL04, FullProf з сервісною оболонкою WinPlotr, SHELXS-97, SHELXL-2013, візуалізація кристалічної структури здійснювалася за допомогою пакету програм DIAMOND. Розрахунок електронної структури сполук проводили з використанням методу «tight-binding linear muffin-tin orbital method in the atomic spheres approximation» (TB-LMTO-ASA), візуалізація за допомогою wxDragon. Все це засвідчує високу *достоірність* одержаних результатів.

У *третьому розділі* наведено результати експериментального дослідження фазових рівноваг у трьох подвійних системах Li-Ag(Sb, Bs), 10 потрійних системах Li-Zr-Si, Li-Cu-Al(B), Li-Ag-Al(Ga, In, Sn, Sb), Li-B-C-, Li-Al-Sb, побудовано їх ізотермічні перерізу при 200^oC. Виявлено утворення 36 тернарних сполук, визначено межі існування твердих розчинів на основі бінарних і тернарних сполук. Досліджено тверді розчини на основі фаз Цинтля: Ag(Au) в бінарній фазі LiIn, НРТР Li(Zn_zAl_{1-z}), Li(Zn_zGa_{1-z}), Li₁₇(Si_{4-x}Sn_x), LiCu_(2-x)Ag_xSn_v системі Li-Cu-Ag-Sn, граничного твердого розчину в системі LiIn-LiZn.

Четвертий розділ присвячений проведенню кристалохімічного аналізу складних літійвмісних інтерметалічних сполук різних структурних типів. Проведено класифікацію структурних типів сполук, які утворюються в досліджуваних системах Li-*T-M* згідно класифікації П.І. Крип'якевича, на основі якої дано глибокий аналіз структурних типів які належать до різних класів. Розглянуто взаємозв'язки між окремими структурними типами сполук різних

класів в залежності від ближнього оточення (координаційного багатогранника) атома з найменшим радіусом та звернуто увагу на їхні кристалографічні особливості.

У *п'ятому розділі* представлено результати електрохімічних досліджень сплавів системи Li-Zn-Al. Показано, що сплави твердого розчину $\text{Li}(\text{Zn}_x\text{Al}_{1-x})$, які характеризуються високою ємність та покращеними експлуатаційними властивостямиможуть бути використані в хімічних джерелах струму в якості анодних матеріалів для літій-іонних батарей (напівелемент з металевим Li) та повний елемент батареї з катодом V_2O_5 .

У *шостому розділі* наведені результати розрахунків електронної структури та встановлення типу хімічних зв'язків для низки сполук. Відомо, що на властивості сполук впливає їх кристалічна будова, ступінь дефектності структури, геометрія елементів, які входять до складу сполук, тип хімічного зв'язку. Змінюючи будову сполук можливо цілеспрямовано змінювати тип хімічного зв'язку, що супроводжується зміною електрофізичних та оптичних параметрів. Відповідно, дослідження електронної структури та встановлення типу хімічних зв'язків є дуже актуальним. Одержані результати показали, що для фаз $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$, $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$), $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$ та $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3,2$) домінуючим є металевий зв'язок з присутністю ковалентної складової у зв'язках Al-Al, для $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$ характерним є лише металевий зв'язок, у сполуках $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$ та LiBC_3 переважає металевий тип з утворенням міцних ковалентних зв'язків B-C, B-B та C-C), у сполуках $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ та $\text{Li}_9\text{A}_{14}\text{Sn}_5$ утворюються негативно заряджені поліаніони $n[\text{B}_3\text{Ge}_6]^{12m-}$ (для $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$) та $n[\text{A}_{14}\text{Sn}_5]^{m-}$ (для $\text{Li}_9\text{A}_{14}\text{Sn}_5$) заряд яких компенсується позитивно зарядженими полікатионами $n[\text{Li}]^{m+}$, що вказує на наявність окрім металевої складової, іонних зв'язків. Таким чином, проведений розрахунок електронних структур Li-вмісних інтерметалідів підтверджує комплексний (змішаний) характер утворення хімічних зв'язків, де крім домінуючого металевого зв'язку, існує певна частка ковалентної або іонної взаємодії. Одержані висновки добре узгоджуються з квантово-хімічними розрахунками зонної структури на основі встановлення загальної та парціальної густини станів (DOS).

Сьомий розділ присвячений аналізу оптичних властивостей досліджуваних інтерметалічних сполук. Показано взаємозв'язок між кольоровим забарвленням сплавів інтерметалічних сполук та їх хімічним складом, структурними особливостями. Встановлено загальну тенденцію зміни кольору сплавів твердих розчинів $\text{Li}_{0,5}(\text{Ag}_{1-x}\text{In}_x)_{0,5}$ ($0,47 \leq x \leq 1,00$), $\text{Li}(\text{Zn}_x\text{Al}_{1-x})$, $\text{Li}(\text{Zn}_x\text{Ga}_{1-x})$ та $\text{Li}(\text{Zn}_x\text{In}_{1-x})$ від жовтих через червоні, фіолетові та блакитні тони до сірих із зростанням значення концентрації валентних електронів (VEC). На основі вивчення спектрів оптичного відбиття з наступним порівнянням координати кольоровості x і y на колірному просторі CIE 1931 з кольорами золота високої чистоти запропоновано до практичного використання кольорові Li-вмісні інтерметаліди без вмісту

дорогоцінних металів: сполуки LiCu_2Al (червоний), LiCu_2Ga (жовтий), Li_2ZnGa (фіолетовий), та Li_2ZnIn (світло-блакитний).

У *восьмому розділі* наведено обговорення результатів експерименту, дано порівняння досліджених багатокомпонентних систем між собою та із спорідненими, розглянуто закономірності кристалічної та електронної структури складних інтерметалідів, встановлено зміну типу хімічного зв'язку. Кристалохімічний аналіз та обчислення електронних структур показали, що у більшості інтерметалідів, окрім основного металічного зв'язку, є частка інших зв'язків, зокрема ковалентного або іонного. Дисертантом запропоновано класифікацію структурних типів згідно класифікації П.І. Крип'якевича досліджуваних літійвмісних складних інтерметалідів з *d*-металами та *p*-елементами, які утворюються в системах Li-T-M із урахуванням ближнього координаційного оточення атома елемента з найменшим радіусом.

Представлені *висновки* відображають новизну одержаних результатів та перспективи їх практичного використання.

Наукова новизна і достовірність результатів дисертаційної роботи Дмитріва Г.С. обґрунтовані чисельними експериментальними даними, одержаними за допомогою сучасних фізико-хімічних, кристалохімічних методів. Серед основних результатів роботи, які визначають її *новизну*, можна відмітити:

- Вперше вивчено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перетини при 200°C діаграм стану потрійних систем Li-Zr-Si , Li-Cu-Al , Li-Cu-Bi , Li-Ag-Al , Li-Ag-Ga , Li-Ag-In , Li-Ag-Sn , Li-Ag-Sb , Li-B-C , Li-Al-Sb . в яких зафіксовано утворення 36 проміжних тернарних сполук. Визначено концентраційні межі існування та механізми формування граничних твердих розчинів на основі бінарних та тернарних сполук. Встановлено існування чотирьох неперервних рядів твердих розчинів: $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Zn}_x)$ та $\text{Li}(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)$ (фази Цинтля, СТ NaTl), $\text{Li}_{17}(\text{Si}_{4-x}\text{Sn}_x)$ (СТ $\text{Li}_{17}\text{Pb}_4$), $\text{LiCu}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$ (СТ MnCu_2Al). Проведені дослідження дали можливість вперше встановити закономірність, що зростання металічних властивостей *p*-елементів в межах групи призводить до звуження концентраційної області утворення інтерметалічних сполук.
- Здійснено суттєве уточнення характеру фізико-хімічної взаємодії у подвійних системах Li-Ag , LiSb та Li-Bi та внесені зміни до відповідних діаграм стану.
- На основі кристалохімічних досліджень вперше проведено класифікацію власних СТ сполук потрійних систем Li-T-M (T – *d*-метал, M – *p*-елемент) відповідно до класифікації П.І. Крип'якевича. Показано, що зростання номеру періоду для *d*-металів та *p*-елементів супроводжується збільшенням кількості власних СТ, які належать до 10 класу, і зменшенням кількості СТ, які належать до 5 класу.
- Вперше для досліджуваних літійвмісних інтерметалідів виведено нові структурні типи: для нового гомологічного ряду загальної формулою $\text{M}_{2k+l+2n}\text{M}'_{2l+n}\text{X}_{k+l+n}$ до якого відносяться СТ $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$, СТ LiAl_2Sn , за

співвідношення група-підгрупа виведено СТ $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ (з СТ AlB_2) СТ $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ (з СТ Li_5Sn_2 або СТ Mo_2B_5).

- Вперше на сонові кристалохімічних даних, результатів розрахунку електронних структур визначено тип хімічного зв'язку в складних Li-вмісних інтерметалідах. Показано, що більшість досліджуваних інтерметалідів характеризується змішаним типом хімічного зв'язку – окрім основного металевого зв'язку присутня частка інших типів зв'язків, зокрема ковалентного ($\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$, $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$), $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_{17}$, $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$) або іонного ($\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$, $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$). Одержані висновки добре узгоджуються з квантово-хімічними розрахунками зонної структури на основі встановлення загальної та парціальної густини станів (DOS).
- Вперше запропоновано новий підхід до експресного визначення фаз в потрійних літійвмісних системах (модельна система Li-Ag-In, модельна фаза $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$), який базується на процесі електрохімічного делітіювання багатойї на літій фази в режимі *in situ* з одночасним отриманням порошкових дифрактограм на синхротронному випромінюванні високої інтенсивності.
- Вперше проведені електрохімічні дослідження сплавів твердого розчину $\text{Li}(\text{Zn}_x\text{Al}_{1-x})$. Встановлено, що на відміну від літій-іонних хімічних джерел струму, для яких характерна деградація структури електродів в процесі тривалої експлуатації, стійкість базової мікроструктури композитних анодних матеріалів сплавів TP $\text{Li}(\text{Zn}_x\text{Al}_{1-x})$ забезпечується фазовими переходами в процесі літіювання-делітіювання між неперервним рядом твердих розчинів та сумішшю Al і Zn. Сплав складу $\text{Li}(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$ (характеризується найвищою ємністю та покращеними експлуатаційними властивостями) є перспективним для практичного використання у хімічних джерелах струму в якості анодного матеріалів для літій-іонних батарей (як напівелемент з металевим Li) та повний елемент батареї з катодом V_2O_5 .
- За результатами спектральних досліджень та використання мапи колірного простору Міжнародної комісії з освітлення (CIE) 1931 запропоновано для практичного використання кольорові літійвмісні інтерметаліди LiCu_2Al (червоний), LiCu_2Ga (жовтий), Li_2ZnGa (фіолетовий) та Li_2ZnIn (світло-блакитний), які мають значну перевагу завдяки своїй дешевизні над драгоційними металами та сплавами на їх основі.

Висновки щодо **практичної значимості** виконаних досліджень є обґрунтованими. Одержані результати вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії в системах Li-T-M (де T – d-металами, M – p-елементами III-V груп), синтезу нових літійвмісних інтерметалічних сполук та твердих розчинів на їх основі, вивчення кристалічних структур розширюють фундаментальні знання в галузі неорганічної хімії щодо особливості взаємодії компонентів в системах з лужними, перехідними d-металами та p-елементами III-V груп і слугують науковою основою для пошуку перспективних матеріалів з прогнозованими

властивостями для потреб електронної техніки. Наведений у роботі аналіз фазових рівноваг у досліджуваних багатокомпонентних системах та зміни кристалохімічних параметрів проміжних складних сполук дає можливість прогнозувати характер фізико-хімічної взаємодії в багатьох інших споріднених системах, а також може бути використаний в якості довідникового матеріалу спеціалістами в галузі неорганічного матеріалознавства. Класифікація структурних типів літійвмісних складних інтерметалідів з *d*-металами та *p*-елементами, які утворюються в системах Li-T-Mz урахуванням ближнього координаційного оточення атома елемента з найменшим радіусом може бути застосована при вивченні інших типів інтерметалічних сполук за участю лужних, рідкісноземельних, перехідних металів. Запропонований автором підхід до експресного визначення фаз в потрійній системі Li-Ag-In на основі процесів електрохімічного делітіювання в режимі *in situ* може знайти широке застосування при дослідженні електрохімічних властивостей у споріднених потрійних системах за участю літію. Результати вивчення фізико-хімічних властивостей нових літійвмісних інтерметалічних сполук переконливо засвідчують високу потенційну можливість їх практичного використання в якості високоенергоємних електродів для хімічних джерел струму, які володіють меншою собівартістю та підвищеними експлуатаційними (механічна та корозійна стійкість) властивостями. Кристалохімічні параметри та дифракційні масиви 25 досліджуваних інтерметалічних сполук поповнили бази даних ICSD (2 сполуки), ICDD (2 сполуки) та RCD (21 сполука). Одержані дисертантом наукові результати впроваджено в навчальний процес підготовки фахівців рівня «магістр» та «PhD докторантів» на хімічному факультеті Львівського національного університету імені Івана Франка.

Високий *теоретичний* та *практичний* рівень дисертаційної роботи засвідчує список наукових публікацій здобувача – опубліковано 67 наукових праць: 30 статей та 37 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях. До 30 статей входять публікації: 20 у наукових журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами Scopus та/або WoS (7 видань Q1, 6 видань Q2, 5 видань Q3 за класифікацією SCImago Journal Rank), 3 у міжнародних фахових виданнях, 7 у наукових фахових виданнях України

Зміст автореферату достатньо повно охоплює основні положення та результати дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота написана логічно, інтерпретація експериментальних досліджень проведена на високому науковому рівні, оформлення відповідає існуючим вимогам.

До змісту дисертаційної роботи Дмитрива Г..С. є певні зауваження та побажання, а саме:

1. У дисертаційній роботі автор окрім трицифрового наведення формул речовин, наприклад LiBC_3 , використовує для позначення складних сполук записи, наприклад: $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ (стор.137), $\text{Li}_{0.5}\text{ZrPb}_{0.5}$ (стор.57), $\text{Li}_{x+y}\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_{1-y}$ (стор.97)

та інші. Хімічна сполука повинна характеризуватися сталим цілочисельним співвідношенням атомів елементів у формулі. На мою думку, нецілочисельні значення атомів слід використовувати для представлення «фаз змінного складу», позначення кристалохімічного складу сполуки, представлення складу сплаву твердого розчину, меж існування твердих розчинів на основі певної сполуки. Відповідно склад сполуки $\text{Li}_{0.5}\text{ZrPb}_{0.5}$ слід записати у традиційному виді LiZr_2Pb , сполуки $\text{Li}_{0.6}\text{ZrPb}_{0.4}$ у виді $\text{Li}_3\text{Zr}_5\text{Pb}_2$.

2. На Рис.1.28 на ізотермічному перетині діаграми стану системи Li-V-Pb за температури 200°C (стор.57) сполука 2 ($\text{Li}_2\text{V}_2\text{Pb}$) повинна розташовуватись в іншій області концентраційного трикутника. Напевно сполуці 2 повинний відповідати склад Li_2VPb_2 , який представлений в таблиці 1.12. Також є неузгодженість між описом системи Li-Ti-Sn та рис.1.24 (стор.58). В описі сказано про утворення двох сполук постійного складу, однієї змінного (стор.57), на рисунку представлено дві фази змінного складу ($\text{Li}_{11-x}\text{Ti}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-y}$ та $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{Sn}_{4-x}$).

3. В таблиці 4.15 (стор.150), де представлені координати атомів та коефіцієнти теплового коливання в структурі LiBC_3 , не зовсім зрозумілим є заселеність позицій Li1 у положенні 2i всього 0,49. Чому заселеність не 1?

4. При представленні ізотермічних перетинів при 200°C потрійних систем Li-T-M (де T – d-металами, M – p-елементами III-V груп), як літературних, так і експериментальних, в області концентрацій біля 100 ат.% Li представлено одна та двохфазні області для твердого стану, тоді як за температури 200°C як мінімум в області концентрацій 90-100 ат.% Li сплави знаходяться у рідкій фазі /розплаві (температура плавлення літію становить 181°C). Слід було відокремити дану область штрих-пунктирною лінією.

5. Є певні зауваження щодо методів синтезу. Чи є достатньою точність зважування сплавів на технічних терезах $\pm 0,01$ г (бажано використовувати електронні ваги з точністю до $\pm 0,010$ г)? Чи є достатньою при синтезі сплавів температура у муфельній печі 1100°C протягом 10 хв, так як використовуються метали з більш високими температурами плавлення (наприклад Ti 1668°C , Zr 1852°C , Si 1410°C)?

6. При вивченні твердих розчинів (Розділ 3, п.3) для підтвердження їх утворення в системі LiAl-LiZn (стор. 117) було представлено математичний вираз лінійної залежності зміни параметру a (кубічна сингонія) від концентрації Zn, проте не наведені параметри коефіцієнта парної кореляції (r_{xy}) та середне-квадратичного відхилення (S_y), які вказують на адекватність розрахункової функції. Такі самі розрахунки слід було представити і для інших твердих розчинів, які розглядалися. Також, на рис.3.25 представлено лінеаризовану залежність, а на рис.3.28 ($\text{Li}_{17}(\text{Si}_{4-x}\text{Sn}_x)$, рис.3.29 ($\text{LiCu}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Sn}$) вони представлені у вигляді «ломаних» ліній.

7. У роботі зустрічаються певні неточності. На рисунках ізотермічних перерізів потрійних систем відсутні позначення розмірності концентрацій (ат.%, мас.%, мол.%). На деяких рисунках КБ атомів накладаються на зображення

елементарної комірки (рис.4.12, 4.15, 4.16 та інші). Таблиці Д.13 (стор.147) не існує. На рис.5.12 (стор. 174) певна неузгодженість між представленим графіком і підписом до рисунку (слід записати у підписі « $Li_xAg_{0,26}In_{0,74}(x=1\div 1,8)$ » та ряд інших.

Проте вказані зауваження не стосуються основних положень та експериментальних результатів дисертаційної роботи Дмитріва Г.С. і не знижують її наукової цінності. Одержаний значний об'єм експериментальних даних, вагомі результати, їх інтерпретація на високому рівні дозволяє вважати дисертаційну роботу *закінченим науковим дослідженням*.

У дисертаційній роботі Дмитріва Г.С. розв'язано важливу проблему в області неорганічної хімії, яка спрямована на одержання нових функціональних матеріалів з прогнозованими властивостями для потреб електронної техніки на основі комплексного поєднання теоретичних та експериментальних методів у послідовності досліджень: «фізико-хімічний аналіз багатокомпонентних систем» → «кристалохімія» → «технологія синтезу речовин» → «електрофізичні властивості» → «практичне використання».

Дисертаційна робота відповідає спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія.

Подана до захисту дисертаційна робота *Дмитріва Григорія Степановича «Взаємодія літію з d-металами та p-елементами III-V груп»* за науковим рівнем, актуальністю, новизною одержаних результатів та їх інтерпретацією, фундаментальною та практичною значимістю, ґрунтовністю висновків повністю відповідає п. 7, 8 та 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 р. №1197, вимогам Міністерства освіти та науки України до докторських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 102 «Хімія» (02.00.01 – неорганічна хімія).

5.09.2023 року

Офіційний опонент:

Заслужений діяч науки і техніки України,
доктор хімічних наук, професор,
завідувач кафедри неорганічної хімії УжНУ



Барчій І.Є.

Підпис доктора хімічних наук, професора Барчія І.Є. засвідчую:

Вчений секретар ДВНЗ

«Ужгородський національний університет»

кандидат технічних наук, доцент



Мельник О.О.