

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу

Дмитріва Григорія Степановича

«Взаємодія літію з *d*-металами та *p*-елементами III-V груп»,
подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук
за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія)

1. Актуальність теми дисертаційної роботи.

Незважаючи на те, що різноманітні сплави людство використовує з незапам'ятних часів, дослідження металів та сплавів залишається актуальним і сьогодні, адже зі швидким розвитком технологій постають нові виклики перед сучасними матеріалами, серед яких саме сплави продовжують відігравати визначну роль. Дисертаційна робота присвячена вивченню сплавів, які поєднують літій, *d*-метали та *p*-елементи III-V груп. Літій важливий не лише для сучасних джерел енергії, але також є легуючим компонентом для певних видів сплавів, який покращує такі характеристики як корозійностійкість, міцність та пластичність. Ще ширше застосовуються в сплавах *d*-метали: вони містяться не лише в конструкційних матеріалах, але й каталізаторах, електродних матеріалах хімічних джерел струму, акумуляторах водню, тощо. Різноманіття властивостей *p*-елементів III-V груп періодичної системи значно розширює області потенційного застосування сплавів. На шляху від синтезованих фаз до матеріалу, який матиме застосування у виробництві, лежить довгий шлях досліджень, який проходить через побудову діаграм стану багатоконпонентних систем, визначення кристалічної та електронної структури фаз та pomірів їх властивостей. Саме це є предметом дослідження даної дисертаційної роботи.

Додатково про актуальність дисертаційної роботи говорить те, що вона виконувалась в рамках пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки “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”. Результати, отримані під час її виконання включені у звіти одинадцяти держбюджетних тем та двох україно-німецьких проєктів.

2. Наукова новизна дослідження та отриманих результатів.

Одержані дисертантом результати забезпечують вагомий вклад в розвиток наукового напрямку, який дає змогу встановити основні закономірності будови, природи хімічного зв'язку та властивостей інтерметалічних сполук у системах літію з *d*-металами та *p*-елементами III-V груп. В дисертації вперше:

1. Здійснено уточнення діаграм стану трьох подвійних систем: Li-Ag, Li-Sb та Li-Bi.

2. Побудовано та уточнено ізотермічні перетини діаграм стану 10 потрійних систем і встановлена закономірність, що із зростанням металічних властивостей *p*-елементів в межах групи звужується концентраційна область в якій утворюються інтерметалічні сполуки.

3. Окремо встановлено існування чотирьох неперервних рядів твердих розчинів: $\text{Li}(\text{Al}_{1-z}\text{Zn}_z)$, $\text{Li}(\text{Ga}_{1-z}\text{Zn}_z)$, $\text{Li}_{17}(\text{Si}_{4-x}\text{Sn}_x)$ та $\text{Li}(\text{Cu}_{2-x}\text{Ag}_x)\text{Sn}$.

4. Проведено класифікацію власних структурних типів сполук, які утворюються в досліджуваних системах згідно класифікації П.І. Крип'якевича і встановлено закономірності приналежності до певних класів.

5. Проведено розрахунок електронної структури для низки сполук і встановлено типи зв'язків у цих сполуках ($\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$, $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1,16$), $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$, $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3,2$), $\text{Li}_{15}\text{Cu}_{19}\text{Al}_{16}$, $\text{Li}_{1,36}\text{Zr}_4\text{Si}_4$, $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$ ($x = 0,05$), $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$, LiBC_3 , $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ та $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$).

6. Визначено оптимальний сплав складу $\text{Li}(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$ як анодного матеріалу для літій-іонних батарей з високою ємністю та запропоновано додавати карбонові нанотрубки для покращення функціональності анодних матеріалів на основі інтерметалічних сполук.

7. Запропоновано новий підхід до експресного визначення фаз в потрійних системах, які містять літій на прикладі модельної системи Li-Ag-In (електрохімічне делітіювання-літіювання багатої на літій фази в режимі *in situ* на синхротронному випромінюванні високої інтенсивності).

8. Проведено кристалохімічний аналіз нових структурних типів, зокрема $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$, $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$, $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$, $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$, LiBC_3 , LiB_2C_2 , $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{B}$ та $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$.

9. Визначено кольорові інтерметалічні сполуки, які можна отримати без дорогоцінних металів, що можуть бути застосовані: червоний LiCu_2Al , жовтий LiCu_2Ga , фіолетовий Li_2ZnGa та світло-блакитний Li_2ZnIn .

3. Ступінь обґрунтованості наукових результатів, положень і висновків, їх достовірність.

При виконанні дисертаційної роботи Григорій Дмитрів застосував три різних методи отримання сплавів: сплавляння в електродуговій, муфельній та індукційній печак. Сплави досліджував різноманітними методами: рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз, диференційна скануюча калориметрія, розрахунок електронної густини, електрохімічні дослідження, електрохімічне літіювання та делітіювання, поміри відбивальної оптичної здатності. В ході роботи застосовувалось програмне забезпечення: POWDER CELL-2.3, FullProf, SHELXS, SHELXL, CrysAlisRed, DIAMOND, TB-LMTO-ASA, wxDragon. Завдяки застосуванню взаємодоповнюючих методів досліджень а також використання сучасних комп'ютерних програм можна зробити висновки про обґрунтованість та достовірність отриманих результатів, що додатково підтверджується тим, що вони опубліковані у 30 статтях, з яких 20 у наукових журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами Scopus та WoS.

4. Практична цінність роботи.

Отримані в дисертаційній роботі результати мають цінність як щодо

фундаментального так і прикладного значення. Перш за все, результати важливі для неорганічної хімії, оскільки розширюють знання про взаємодію компонентів в системах літію з *d*-металами та *p*-елементами III-V груп. Зокрема, поповнено бази даних кристалічних структур сполук ICSD (2 записи), CCDC (3 записи) та PCSD (21 запис).

При дослідженні електрохімічних властивостей сплавів в області гомогенності неперервних твердих розчинів $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Al}_{1-z})$ визначено склад $\text{Li}(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$ який має покращені експлуатаційні властивості за рахунок композитної структури і є перспективним для створення нових анодних матеріалів для літієвих хімічних джерел струму.

Визначено кольорові інтерметалічні сполуки LiCu_2Al та LiCu_2Ga , які не містять дорогоцінних металів і є перспективними для застосування.

Низку результатів впроваджено в навчальний процес на хімічному факультеті Львівського національного університету імені Івана Франка в курсах “Функціональні матеріали”, “Фізичні властивості неорганічних матеріалів”, “Вибрані розділи кристалохімії неорганічних сполук”, “Нові матеріали на основі інтерметалічних сполук”, “Методи визначення електронної структури”, “Металознавство”.

5. Загальні відомості про структуру дисертації та аналіз її змісту.

Дисертаційна робота Григорія Дмитріва є кваліфікаційною науковою працею на правах рукопису викладеною на 363 друкованих сторінках. Вона складається з вступу, восьми розділів, висновків, списку використаних джерел з 496 найменувань (з них 67 – публікації здобувача) та чотирьох додатків, містить 65 таблиць та 159 рисунків в основному тексті і 17 таблиць та 18 рисунків у додатках.

У першому розділі наведений огляд літератури про діаграми стану подвійних систем *Li-d*-метал і *Li-p*-елемент III-V груп (крім N, P, As) та потрійних систем *Li-T-M* і *Li-M-M'* (*T* – *d*-метал, *M* – *p*-елемент) та приведено кристалографічні характеристики бінарних та тернарних сполук літію з *d*-металами і *p*-елементами. Проведено аналіз структурних типів, в яких

кристалізуються тернарні сполуки і встановлено дві спільні тенденції для структур систем Li-*T-M* та Li-*M-M'*, а саме утворення сполук, які належить як до унікальних, так і до повторюваних структурних типів. В системах Li-*T-M* утворюється 50 нових структурних типів. У потрійних системах Li-*T-M* та Li-*M-M'* найбільш поширеними є структурні типи Li₂AgSb та Cu₂MnAl в яких загалом кристалізуються 41 та 40 сполук в системах Li-*T-M* та 3 і 1 сполука в системах Li-*M-M'*. На основі цих даних зроблено передбачення про кристалічні структури майбутніх сполук.

Також на основі відмінностей в електронній будові атомів літію, *d*-металів та *p*-елементів зроблено передбачення, що в системах Li-*T-M* будуть утворюються як бінарні так і тернарні фази з областями гомогенності незначної протяжності, хоча при зменшенні відмінностей у розмірах атомів можливим є утворення більш протяжних областей гомогенності.

У другому розділі наведено характеристики вихідних речовин і описано методики експериментальних досліджень, а саме, виготовлення зразків та їхньої термічної обробки; рентгенівського фазового аналізу; уточнення кристалічної структури сполук методом порошку; *in situ* високотемпературної порошкової дифракції; визначення кристалічної структури сполук методом монокристалу; розрахунку електронної структури; електрохімічного дослідження сплавів; електрохімічного літіювання-делітіювання сплавів; диференційної скануючої калориметрії; отримання спектрів оптичного відбиття.

У третьому розділі дисертаційної роботи розділі наведено результати дослідження фазових рівноваг в подвійних та потрійних системах, а також описано окремі тверді розчини на окремих перетинах. Особливої уваги заслуговує уточнення діаграми стану подвійної системи Li-Vi, в якій виявлено нову сполуку Li₂Vi, для якої визначено структуру рентгенівською дифракцією монокристалу, а також за допомогою методів *In situ* високотемпературної порошкової дифракції та диференційної скануючої калориметрії визначено що вона розкладається на фази Li₃Vi та LiVi за

температури 211(2) °С. Запропоновано уточнення до діаграми стану подвійної системи Li-Ag, для якої за допомогою методу *In situ* високотемпературної порошкової дифракції зафіксовано фазовий перехід між кубічним структурним типом CsCl та тетрагональним UPb не лише для номінального складу LiAg фази β , а й для усієї області гомогенності. Особливу увагу приділено серії твердих розчинів між фазами Цинтля структурного типу NaTl на перетинах LiZn-Li(Al,Ga,In), а саме на цій серії було показано вирішальну роль розмірного фактору: якщо для алюмінію та галію мало місце утворення неперервних рядів твердих розчинів, то у випадку індію було чітко зафіксовано двохфазну область між двома обмеженими твердими розчинами. Встановлено існування неперервних рядів твердих розчинів у почетвірній системі Li-Cu-Ag-Sn між фазами Гейслера LiCu₂Sn та LiAg₂Sn (структурний тип MnCu₂Al).

У четвертому розділі проведено аналіз нових структурних типів сполук, на основі класифікації П.-Б. Крип'якевича. Усі сполуки, для яких була визначена кристалічна структура належать до чотирьох класів: 2-го, 5-го, 8-го та 10-го. До Класу 2 належать найпоширеніші структурні типи, які вже згадувались в другому розділі, а саме MnCu₂Al (фаза Гейслера) та Li₂AgSb (впорядкований варіант фази Цинтля структурного типу NaTl) а також новий структурний тип Li₂₇₈(Ag,In)₁₅₄ і його ізоструктурний аналог Li₂₈₀Au₂₂In₁₃₀ та новий структурний тип Li₉Al₄Sn₅. До Класу 5 належать нові структурні типи Li₁₂Cu_{16+x}Al_{26-x} (x = 3,2), Li₈Cu_{12+x}Al_{6-x} (x = 1,16), Li₁₈Cu₁₅Al₇, Li₁₂Cu_{12,60}Al_{14,37} та Li₁₅Cu₁₉Al₁₆, який можна розглядати як перехідну структуру між Класом 5 та Класом 8. До Класу 8 належать нові структурні типи Li_{x+y}Zr_{2-x}Si_{1-x} (x = 0,17, y = 0,12), Li_{1,38}Zr₄Si₄ та Li₄Ge₂B. До Класу 10 належать як сполуки відомих структурних типів, таких як ZnLi₂Si, CdI₂, YLiSn, AlB₂ так і нові структурні типи: Li_{2-x}Ag_{1+x}In₃ (x = 0,05), LiBC₃, LiB₂C₂ та Li₂B₂C який можна вважати перехідною структурою між Класом 10 та Класом 13.

У п'ятому розділі приведено результати електрохімічного дослідження сплавів систем Li-Zn-Al та Li-Ag-In. У випадку системи Li-Zn-Al

досліджувались сплави з неперервного ряду твердих розчинів $\text{LiZn}_x\text{Al}_{1-x}$ як анодний матеріал в літій-йонних акумуляторах в двоелектродних прототипах хімічних джерел електричної енергії “Swagelok-cell”. Найвище значення ємності майже до 500 мАгод/г спостерігалось для сплаву з $x = 0,2$ і саме для нього було проведено комплексне дослідження. Найкращу динаміку анодний матеріал $\text{Li}(\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_{0,8})$ проявляв в електроліті 1 М LiPF_6 у суміші 1:2 етиленкарбонату і диметилкарбонату (зберігалась вища ємність впродовж більшості циклів). Досліджено також кристалічну структуру електродного матеріалу $\text{Li}(\text{Zn}_z\text{Al}_{1-z})$ з технічним графітом і зв'язуючою речовиною полівініліденфторидом за допомогою рентгенівської порошкової дифракції у різних станах втоми. Для покращення функціональності анодних матеріалів на основі інтерметалічних сполук запропоновано додавання композитних добавок, а саме карбонових нанотрубок та активаторів. В системі Li-Ag-In було проведено вивчення процесу електрохімічного делітіювання за допомогою синхротронної рентгенографії *in situ* анодного матеріалу, який складався з найбагатшої на літій фази $\text{Li}_{278}\text{Ag}_{40}\text{In}_{114}$. Цей експеримент ліг в основу запропонованого експресного методу визначення фаз в потрійних системах, які містять літій, який описано у восьмому розділі.

В шостому розділі приведено результати розрахунку електронної структури за допомогою методу TB-LMTO-ASA у наближенні атомних сфер на основі експериментальних кристалографічних даних для деяких нових структурних типів. Розрахунки проводили на впорядкованих моделях, замінюючи статистичні суміші атомами, яких в статистичних сумішах було більше. Для досліджених сполук були побудовані функції локалізації електронів, розраховані густини станів та Гамільтоніани заселеності кристалічних орбіталей. На основі аналізу функції локалізації електронів виокремлено різні способи взаємодії між атомами: незначні ковалентні взаємодії між *p*-елементами за переважаючого металевого зв'язку, утворення хвилеподібних поліаніонних ланцюгів, утворення зигзагоподібних

полікатіонних ланцюгів, утворення поліаніонів та полікатіонів як у вигляді ланцюгів, так і у вигляді шарів.

В сьомому розділі наведені результати вивчення оптичних властивостей сплавів систем літій – *d*-метал – *p*-елемент, зокрема візуальний аналіз зміни кольору сплавів в області гомогенності твердого розчину Ag в бінарній сполуці LiIn та областях гомогенності неперервних рядів твердих розчинів на перетинах LiZn-Li(Al,Ga,In) в залежності від концентрації валентних електронів а також дослідження спектрів оптичного відбиття для окремих сплавів. На основі спектрів оптичного відбиття досліджуваних сплавів та різноманітних промислових кольорових сплавів золота оптичні відображення було перетворено в координати в колірному просторі CIE 1931 (зі стандартним джерелом освітлення *E*) і нанесено на діаграму кольоровості, завдяки чому визначено кольорові інтерметалічні сполуки, які можна отримати без дорогоцінних металів і які були б привабливими для застосування: червоний LiCu₂Al, жовтий LiCu₂Ga, фіолетовий Li₂ZnGa та світло-блакитний Li₂ZnIn.

У восьмому розділі приведено обговорення результатів дисертаційного дослідження. Зокрема встановлено загальну закономірність взаємодії компонентів в системах Li-*T*-*M*: зменшення області утворення тернарних сполук із зростанням металічності *p*-елемента. Встановлено, що визначальним фактором для утворення неперервних рядів твердих розчинів є структурний тип бінарних сполук, між якими ці розчини утворюються, а наступним за суттєвістю впливу на протяжність твердих розчинів є розмірний фактор. На прикладі модельної системи Li-Ag-In запропоновано новий підхід до експресного визначення фаз в потрійних системах, які містять літій, а саме процес електрохімічного делітіювання багатой на літій фази в режимі *in situ* з одночасним отриманням порошкових дифрактограм на синхротронному випромінюванні високої інтенсивності. Запропоновано концепцію отримання композитного матеріалу Al/Zn за рахунок електрохімічної екстракції Li з сплавів з області гомогенності неперервних рядів твердих розчинів.

Проведено аналіз різноманітності структурних типів сполук: основна їхня кількість належать до чотирьох класів класифікації П.-Б. Крип'якевича: Класу 2, Класу 5, Класу 8, та Класу 10 і також спостерігається тенденція щодо зменшення кількості кристалічних структур, які належать до Класу 2 та Класу 5, а натомість збільшення кількості структур, які належать до Класу 10 в із збільшенням номеру періоду, до якого належить *d*-метал. Розглянуто кристалохімічні особливості нових структурних типів $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{12,60}\text{Al}_{14,37}$, $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$, $\text{Li}_{18}\text{Cu}_{15}\text{Al}_7$, $\text{Li}_{2-x}\text{Ag}_{1+x}\text{In}_3$, $\text{Li}_{278}(\text{In,Ag})_{154}$, $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$, LiBC_3 , LiB_2C_2 , $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{V}$ та $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{Sn}_5$. На завершення восьмого розділу приведено загальні закономірності утворення хімічних зв'язків в сполуках систем Li-T-M. Для проаналізованих багатокомпонентних інтерметалічних сполук замість терміну “хімічний зв'язок” доцільніше використовувати термін “наявні типи хімічного зв'язку” або “типи взаємодії між атомами”, оскільки в деяких структурах металевий зв'язок, іонні та ковалентні взаємодії можна ідентифікувати одночасно.

В додатках наведено список публікацій здобувача за темою дисертації, а також кристалографічні дані з монокристальних досліджень, уточнені порошкові дифрактограми та зміни параметрів елементарних комірок фаз.

6. Повнота викладення результатів в опублікованих працях.

Зміст дисертаційної роботи опубліковано у 67 наукових роботах, із них 7 у наукових фахових виданнях України, 20 у зарубіжних наукових журналах, проіндексованих міжнародною наукометричною базою даних Scopus та/або WoS, 3 в інших закордонних виданнях та 37 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня. В цих роботах наявні 13 публікацій, які розкривають основні результати дисертації, у виданнях, віднесених до першого і другого квартилів (Q1 і Q2) та п'ять публікацій у виданнях, віднесених до третього квартилю (Q3), відповідно до класифікації SCImago Journal Rank. Реферат та опубліковані праці у повному обсязі охоплюють змістовну частину дисертаційної роботи. Зміст реферату відповідає змісту

дисертації, в ньому аргументовано викладені всі основні положення дисертаційної роботи.

7. Зауваження та побажання до роботи.

1. В літературному огляді слід було б моноклінні структури приводити в стандартній установці (з кутом моноклінності β). Так, наприклад, в табл. 1.2 сполуки Li_2C_2 , Li_2Si та LiAs приведені в стандартній установці (з кутом моноклінності β), натомість Li_9Al_4 , LiSn та Li_7Sn_3 приведені у нестандартній установці (з кутом моноклінності γ).
2. На всіх рисунках (рис.1.7-1.35) ізотермічних перерізів відсутні позначення шкали. Чи це ат.%, вагові чи мольні %?
3. У розділі 2. Методика експериментального дослідження вказано, що контроль складу сплавів проводили лише порівнянням маси вихідної шихти з масою отриманого сплаву. Чи використовувалися інші експериментальні методи, зокрема спектральні?
4. Особливістю багатьох досліджених структур є утворення статистичних сумішей атомів, зокрема літію із іншими атомами (таблиці 4.3, 4.4, 4.8, 4.10, 4.11 та інші). Як визначався склад кожної статистичної суміші, і чому саме такі сорти атомів у статистиці?
5. У розділі 6, Рис. 6.1, 6.3, 6.5 коректніше було б підписати „Зображення розподілу функції електронної локалізації (ELF).....”
6. Існує ряд зауважень формального характеру, наприклад, нумерація табл. 4.1 потроюється два рази, невдалі терміни – зображення ELF та інші.

Наведені зауваження не зменшують значимість роботи, деякі з них носять характер побажань і можуть бути проdiscутовані під час офіційного захисту дисертаційної роботи.

8. Заклучна оцінка дисертаційної роботи.

На основі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота Дмитріва Григорія Степановича “Взаємодія літію з *d*-металами та *p*-елементами III-V груп” є завершеним науковим дослідженням, яке вирішує важливу наукову

проблему встановлення закономірностей у будові, природі хімічного зв'язку та властивостях сполук у системах літію з *d*-металами та *p*-елементами III-V груп; визначенні фазових рівноваг у відповідних системах та пошуку фаз для матеріалів хімічних джерел струму та з особливими оптичними властивостями. Робота має істотне значення для розвитку неорганічної хімії, а також суміжних галузей – хімічного матеріалознавства та електрохімії. За своїм обсягом, актуальністю, рівнем наукової новизни, практичної цінності, кількістю та якістю публікацій, рівнем апробації результатів дисертаційна робота “Взаємодія літію з *d*-металами та *p*-елементами III-V груп відповідає п. 7, 8 та 9 “Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 року № 1197, а також вимогами Міністерства освіти і науки України до докторських дисертацій, а її автор, Дмитрів Григорій Степанович, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора хімічних наук зі спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія.

Директор ІЗНХ ім. В.І.Вернадського
НАН України

Академік НАН України

Василь ПЕХНЬО

Підпис академіка НАН України
В.Пехньо засвідчую

вчений секретар ІЗНХ ім. В.І.Вернадського
НАН України



Людмила ЛИСЮК