

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації
«Синтез сплавів систем Li–{B, Al}–{C, Si, Ge, Sn}, їхній фазовий склад,
структура фаз, воденсорбційні та електрохімічні властивості»

здобувачки ступеня доктора філософії

з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія»

Мілашюс Вікторії Едуардівни

1. Актуальність теми дисертації

Дослідження нових матеріалів для літєвих батарей відкриває широкі горизонти для поліпшення їхньої ефективності, довговічності та безпеки. За допомогою інноваційних матеріалів можемо досягти більш високих ємностей зберігання енергії, зменшивши при цьому ризик термічних реакцій. Сучасні розробки сплавів спрямовані на зниження залежності від рідкісних і дорогих матеріалів, що може робити літєві батареї доступнішими та стійкими до коливань ринкових цін. У цілому, наукові інновації у цій галузі обіцяють значне поліпшення характеристик літєвих батарей в найближчому майбутньому. Завдяки вивченню багатокомпонентних систем, зокрема побудови діаграм фазових рівноваг, визначення кристалічної структури фаз, встановлення розчинності компонентів один в одному та областей гомогенності сполук, аналізу їхньої електронної структури, вимірювання хімічних і фізичних властивостей залежно від умов синтезу фаз, можна розробляти матеріали з наперед заданими характеристиками.

Дисертаційна робота присвячена пошуку нових електродних матеріалів для літєвих акумуляторів на основі сплавів систем Li–{B, Al}–{C, Si, Ge, Sn}.

Одержані у роботі результати є важливими не тільки з погляду поглиблення уявлень про сплави на основі літію для хімічних джерел енергії, але й з огляду на необхідність пошуку нових економічно вигідних і довготривалих матеріалів.

Тему дисертації затверджено Вченою радою Львівського національного університету імені Івана Франка (протокол № 27/10 від 26.10.2016 р.).

2. Зв'язок теми дисертації з державними програмами, науковими напрямками університету та кафедри

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно з держбюджетними темами, де здобувачка виконувала частину експериментальних досліджень: «Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями» (№ державної реєстрації 0115U003257); «Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення» (№ державної реєстрації 0118U003609); «Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення високоефективних матеріалів» (№ державної реєстрації 0121U109766); «Нові моно-, полі-, нанокристалічні матеріали подвійного

призначення для акумуляторів, накопичувачів водню, сенсорної техніки та електроніки» (№ державної реєстрації 0123U100599).

3. Особистий внесок здобувача в отриманні наукових результатів

У дисертаційному роботі Мілашюс В.Е. самостійно проаналізувала та систематизувала літературні відомості, що стосуються тематики роботи. Мету та завдання дослідження, отримані результати на підставі експериментальних досліджень обговорено спільно з науковим керівником, д.х.н., проф. Павлюком В.В. Синтез та термічне відпалювання частини зразків, рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи сплавів, електрохімічні дослідження були виконані здобувачкою.

Частину експериментальних досліджень виконано у центрі колективного користування науковим обладнанням “Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук” ЛНУ ім. Івана Франка у співпраці з к.х.н., наук.сп. Корданом В.М. та к.х.н., наук.сп. Тарасюком І.І. (дослідження зразків методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) з використанням електронного мікроскопа Tescan Vega 3 LMU).

Отримання масивів експериментальних даних від монокристалів для визначення кристалічної структури нових сполук виконано в Університеті гуманітарних та природничих наук ім. Яна Длугоша (м. Ченстохова, Польща) у співпраці з д.х.н., проф. Павлюком В.В. Частину масивів рентгенівських дифракційних даних для полікристалічних зразків одержано на дифрактометрі STOE STADI P спільно з к.х.н, пров.наук.сп. Демченком П.Ю.

Розшифрування кристалічних структур нових тернарних сполук за масивами монокристалічних даних виконано у співпраці з к.х.н., доц. Дмитрівим Г.С. Дослідження фізичних властивостей деяких фаз було проведено спільно з проф. Еренбергом Г. в Інституті IAM-ESS (Технологічний інститут, м. Карлсруе, Німеччина).

Розрахунок та обговорення електронних структур сполук здійснено разом з д.х.н., проф. Павлюком В.В.

Обговорення, написання, підготовка до друку статей і тез доповідей здійснювалася здобувачем спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Павлюком В.В.

4. Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів та запропонованих автором вирішень, висновків, рекомендацій

Основні результати, отримані в ході виконання роботи, повністю відповідають меті та завданню дисертації. Наукові положення, результати та висновки, які сформульовані в роботі, впорядковані та представлені у відповідних розділах дисертації, є добре обґрунтованими.

Синтезовані сплави досліджено з використанням комплексу сучасних експериментальних методів: твердофазний синтез, електродугове та індукційне сплавляння, рентгенівський фазовий і структурний аналіз, скануюча електронна

мікроскопія, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, електрохімічне дослідження сплавів (2- та 3-електродні моделі Swagelok cell, гальваностат Mtech G410-2, потенціостат CHinstruments), газове гідрування сплавів (гравіметричний сорбційний аналізатор IGA компанії Hiden Isochema), емісійна полуменева фотометрія (Flapho-4, Carl Zeiss Jena), диференційна скануюча калориметрія (NETZSCH STA-409), розрахунок електронної структури сполук.

Основні наукові результати дисертації опубліковано у рецензованих фахових наукових видання, в тому числі міжнародних, що належать до кuartилів Q1-Q3 за класифікацією «SCImago Journal and Country Rank» (Scopus) та «Journal Citation Reports» (Web of Science); апробацію результатів здійснено на міжнародних та всеукраїнських конференціях, обговорено на наукових семінарах кафедри неорганічної хімії та щорічних звітних конференціях кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. Івана Франка.

5. Ступінь новизни основних результатів дисертації порівняно з відомими дослідженнями аналогічного характеру

Вперше досліджено потрійну систему Li–B–C і побудовано ізотермічні переріз її діаграми стану при 400 °C та 500 °C, а також системи Li–Al–B та Li–Al–C при 400 °C. Встановлено кристалічну структуру 13 інтерметалічних сполук, для 5 із них структуру визначено методом монокристала. На основі сучасних методів дослідження уточнено діаграму стану подвійної системи B–C, зокрема в частинах, багатих бором та вуглецем, та побудовано доповнену діаграму стану цієї системи. Проведено електрохімічне делітування/літування для низки бінарних і тернарних сполук. Встановлено, що додавання вуглецевих нанотрубок збільшує цикльованість електрода. Проведено дослідження з поглинання водню сплаву $\text{Li}_{50}\text{Al}_{25}\text{B}_{25}$. Для окремих сполук (Li_9Al_4 , LiAl_3B , $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$, $\text{Li}_{1-0,98}\text{BC}$, $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$, LiAl_3C) виконано обчислення електронної та зонної структури та обговорено особливості хімічного зв'язку.

6. Перелік наукових праць, які відображають основні результати дисертації

6.1. Публікації у наукових періодичних виданнях, що індексуються у наукометричних базах Scopus / Web of Science Core Collection:

1. Pavlyuk, V., **Milashys, V.**, Dmytriv, G., Ehrenberg, H. (2015). A new tetragonal structure type for $\text{Li}_2\text{B}_2\text{C}$. *Acta Cryst. C*, 71(1), 39-43. DOI: 10.1107/S2053229614025510. **Квартиль – Q3**; *Особистий внесок здобувача*: аналіз дифрактограм; побудова елементарної комірки та координаційних многогранників для сполуки спільно з авторами; розрахунок функції електронної локалізації спільно з проф. Павлюком В.В. та доц. Дмитрівим Г.С.; обговорення

результатів, написання та оформлення статті здійснювалося за участю усіх авторів.

2. **Milashius, V., Pavlyuk, V., Kluzia, K., Dmytriv, G., Ehrenberg, H.** (2017). LiBC₃: a new borocarbide based on the grapheme and heterographene networks. *Acta Cryst. C*, 73, 984-989. DOI: 10.1107/S2053229617015182. **Квартиль – Q1**; *Особистий внесок здобувача*: синтез зразків; побудова елементарної комірки та координаційних многогранників для сполуки спільно з авторами; розрахунок функції електронної локалізації спільно з проф. Павлюком В.В. та доц. Дмитривим Г.С.; дослідження фізичних властивостей деяких фаз було проведено спільно з проф. Еренбергом Г. в Інституті IAM-ESS; обговорення результатів, написання та оформлення статті здійснювалося за участю усіх авторів.

3. **Milashius, V., Pavlyuk, V., Dmytriv, G., Ehrenberg, H.** (2018). Phase equilibria and crystal structure relationships in the ternary Li–B–C system. *Inorganic chemistry frontiers*, 5, 853-863. DOI: 10.1039/C7QI00787F. **Квартиль – Q1**; *Особистий внесок здобувача*: синтез зразків; аналіз дифрактограм; аналіз даних ДСК та СЕМ спільно з проф. Павлюком В.В та проф. Еренбергом Г. в Інституті IAM-ESS; представлення доповненої подвійної діаграми стану системи B–C відповідно до отриманих досліджень спільно з проф. Павлюком В.В; побудова ізотермічного переріз системи; обговорення результатів, написання та оформлення статті здійснювалося за участю усіх авторів.

6.2. Статті у наукових фахових виданнях України

1. Кордан, В., **Мілашюс, В.**, Тарасюк, І., Павлюк, В. (2021). Електрохімічне делітування бінарних LiAl, Li₃Al₂, Li₉Al₄ та легованих бором фаз. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*, 62, 77-87. DOI: 10.30970/vch.6201.077. *Особистий внесок здобувача* синтез зразків; проведення рентгенівської дифракції порошків та аналіз дифрактограм; отримання СЕМ-зображень зразків, проведення електрохімічних досліджень здійснювалися спільно з наук. сп. Корданом В.М.; обговорення результатів, написання та оформлення статті проводилося за участю усіх авторів.

2. Кордан, В., **Мілашюс, В.**, Тарасюк, І., Павлюк, В. (2023). Електронна структура сполуки LiAl₃B_x. Вплив бору на деінтеркаляцію літію. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*, 64, 64-72. DOI: 10.30970/vch.6401.064. *Особистий внесок здобувача*: синтез зразків; проведення рентгенівської дифракції порошків та аналіз отриманих дифрактограм; отримання СЕМ-зображень зразків, електрохімічні дослідження здійснювалися спільно з наук. сп. Корданом В.М.; розрахунок функції електронної локалізації для сполуки, зображення ізоповірки функції електронної локалізації, діаграми густини енергетичних станів для сполуки здійснювалися спільно з проф. Павлюком В.В.; обговорення результатів, написання та оформлення статті проводилося за участю усіх авторів.

7. Апробація основних результатів дослідження на конференціях, симпозіумах, семінарах тощо

1. Мілашюс, В., Дмитрів, Г., Тарасюк, І., Павлюк, В. (2013). *Структурні дослідження фаз системи Li–B–C*. Зб. наук. праць XIV Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2013”, Львів, Н85.

2. Milashius, V., Pavlyuk, V., Dmytriv, G., Ehrenberg, H. (2017). *New hexagonal structure type of LiBC₃*. Зб. наук. праць XVI Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2017”, Львів, Н20.

3. Milashius, V., Kordan, V., Pavlyuk, V., Dmytriv, G. (2018). *Electrochemical delithiation of LiAl and Li₃Al₂ phases*. Book Abs XXI Int. Sem. Phys. Chem. Solids, Czestochowa, 53.

4. Мілашюс, В., Кордан, В., Павлюк, В. (2018). *Вплив бору на процес делітування фази Li₉Al_{4-x}B_x*. Тези допов. XX Укр. конф. неорган. Хімії, Дніпро, 176.

5. Мілашюс, В., Кордан, В., Тарасюк, І., Дмитрів, Г., Павлюк, В. (2019). *Електрохімічний синтез сполуки LiB₂₅*. Зб. наук. праць XVII Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2019”, Львів, Н31.

6. Milashius, V., Kordan, V., Tarasiuk, I., Dmytriv, G., Pavlyuk, V. (2019). *Influence of boron on the electrochemical delithiation of the Li_xAl_y phases*. Coll. Abs. XIV Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd., Lviv, 142.

7. Milashius, V., Kordan, V., Gubay, A., Tarasiuk, I., Dmytriv, G., Pavlyuk, V. (2020). *Crystal and electronic structure of LiB_xAl₃*. Book Abstr. III Int. (XIII Ukr.) Scientific Conference for Students and Young Scientists “Chemistry Current Problems”, Vinnytsia, 55.

8. Milashius, V., Kordan, V., Tarasiuk, I., Pavlyuk, V. (2023). *Synthesis and electronical delithiation of Li₁₇Sn₄ doped by boron*. Book Abs. III Int. (XIII Ukr.) Scientific Conference for Students and Young Scientists “Chemistry Current Problems”, Vinnytsia, 34.

9. Мілашюс, В., Кордан, В., Тарасюк, І., Дмитрів, Г., Павлюк, В. (2023). *Синтез та фазовий склад композиту Li₁₇Sn₄ на основі та вуглецевих нанотрубок*. Зб. наук. праць XIX Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2023”, Н30.

10. Milashius, V., Kordan, V., Pavlyuk, V. (2023). *A compositional and structural refinements for Li–B–C phases*. Coll. Abs. XV Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd., Lviv, P25.

11. Milashius, V., Kordan, V., Tarasiuk, I., Pavlyuk, V. (2023). *Electronic structure of LiAl₃C_x compound and electrochemical delithiation of the related phases*. Coll. Abs. XV Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd., Lviv, P56.

Перелік доповідей на звітних конференціях ЛНУ ім. Івана Франка

1. Асп. **Мілашюс В.** “Нові фази та кристалічна структура сполук у системі Li–V–C” / Асп. В. Мілашюс, проф. В. Павлюк, доц. Г. Дмитрів // Звітна наукова конференція Львівського національного університету імені Івана Франка за 2016 рік (Секція хімічних наук, підсекція неорганічної хімії) Львів, 04.02.2017.

2. Асп. **Мілашюс В.** “Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук у системі Li–V–C” / Асп. В. Мілашюс, проф. В. Павлюк, доц. Г. Дмитрів // Звітна наукова конференція Львівського національного університету імені Івана Франка за 2017 рік (Секція хімічних наук, підсекція неорганічної хімії) Львів, 06.02.2018.

3. Асп. **Мілашюс В.** “Електрохімічне делітування фаз системи Li–Al–V” / Асп. В. Мілашюс, проф. В. Павлюк, доц. Г. Дмитрів, м.н.с. В. Кордан // Звітна наукова конференція Львівського національного університету імені Івана Франка за 2018 рік (Секція хімічних наук, підсекція неорганічної хімії) Львів, 06.02.2019.

8. Наукове значення виконаного дослідження із зазначенням можливих наукових галузей та розділів програм навчальних курсів, де можуть бути застосовані отримані результати

Дослідження відзначається науковою вагомістю завдяки важливим результатам з синтезу літєвих сплавів, аналізу кристалічної структури та вимірювання фізичних та електрохімічних властивостей сполук. За результатами роботи запропоновано практичне застосування деяких інтерметалічних сполук. Отримана інформація збагачує та розширює теоретичне та практичне розуміння неорганічної хімії та матеріалознавства. Експериментальні розрахунки дані можна використовувати у навчальних і довідкових матеріалах, а також у курсах для студентів природничих напрямів у закладах вищої освіти.

Результати дослідження сплавів на основі літію та *p*-елементів III (V, Al) та IV (C, Si, Ge, Sn) груп можна включити в лекційний курс і лабораторний практикум дисциплін «Нові матеріали на основі інтерметалічних сполук», «Металознавство», «Вибрані розділи кристалохімії неорганічних сполук» та «Визначення електронної структури», які викладають на кафедрі неорганічної хімії ЛНУ імені Івана Франка.

9. Практична цінність результатів дослідження із зазначенням конкретного підприємства або галузі, де вони можуть бути застосовані

Результати дисертаційної роботи розширюють відомості про взаємодію компонентів у досліджуваних системах та прогнозують можливу взаємодію компонентів у споріднених системах. Експериментальні відомості про умови синтезу, фазові рівноваги, кристалічні структури, області гомогенності сполук сприятимуть створенню нових конкурентних матеріалів, в тому числі й

подвійного призначення. На підставі досліджень воденьсорбційних та електрохімічних властивостей окремі сполуки рекомендовані для подальшого вивчення та аналізу, як основа (в т.ч. з додаванням вуглецевих нанотрубок) для анодних матеріалів у хімічних джерелах і накопичувачів водню.

Завдяки отриманій в роботі інформації про електронну структуру сполук, яка дає змогу встановити тип хімічного зв'язку, можна передбачати фізико-хімічні властивості речовин.

Інформація про кристалічну структуру нових сполук поповнила базу структурних даних неорганічних речовин Pearson's Crystal Data.

10. Оцінка структури дисертації, її мови та стилю викладення

Дисертація за структурою, мовою та стилем відповідає вимогам МОН України.

Дисертаційну роботу заслухано та обговорено на фаховому семінарі кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка (протокол № 3/10 від 6 жовтня 2023 року). Під час обговорення дисертаційної роботи суттєвих зауважень, які стосуються суті роботи, не було висловлено.

Основні наукові результати дисертаційної роботи опубліковано у п'яти наукових статтях у фахових журналах України та іноземних журналах (три з них у виданнях, які індексуються в міжнародних наукометричних базах даних Web of Science та Scopus, квартилі Q1-Q3) і тезах 11 доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях. Публікації повною мірою відображають основний зміст і наукові результати дисертаційної роботи.

На основі вищесказаного можна зробити такі висновки щодо поданої дисертаційної роботи:

1. За актуальністю обраної теми, обсягом, достовірністю та рівнем апробації отриманих результатів, науковою новизною, обґрунтованістю висновків, практичною цінністю дисертаційна робота Мілашюс В.Е. «Синтез сплавів систем Li–{B, Al}–{C, Si, Ge, Sn}, їхній фазовий склад, структура фаз, воденьсорбційні та електрохімічні властивості» відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та п. 6 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44 (з наступними змінами).

2. Дисертація відповідає спеціальності 102 «Хімія» галузі знань 10 «Природничі науки».

3. Наукові праці Мілашюс Вікторії Едуардівни, опубліковані за результатами дисертаційної роботи, за кількістю та якістю відповідають п.п. 8-9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44 (з наступними змінами).

4. Дисертація «Синтез сплавів систем Li–{B, Al}–{C, Si, Ge, Sn}, їхній фазовий склад, структура фаз, воденсорбційні та електрохімічні властивості» Мілашюс Вікторії Едуардівни рекомендується для подання до розгляду та захисту у спеціалізованій вченій раді.

Головуючий на засіданні фахового семінару,
завідувач кафедри неорганічної хімії
академік НАН України,
професор



Роман ГЛАДИШЕВСЬКИЙ

06. 10. 2023 року

*Підпис академіка НАН України,
професора Романа Гладисhevського засвідчую*

Вчений секретар
Львівського національного
університету імені Івана Франка,
доцент



Ольга ГРАБОВЕЦЬКА