

*До разової спеціалізованої ради ДФ35.051.128
Львівського національного університету
імені Івана Франка
м. Львів, вул. Університетська, 1*

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертацію

Мілашюс Вікторії Едуардівни

“Синтез сплавів систем Li–{B, Al}–{C, Si, Ge, Sn}, їхній фазовий склад, структура фаз, воденьсорбційні та електрохімічні властивості”,

подану на здобуття ступеня доктора філософії

з галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”

Актуальність тематики дослідження

Основним завданням хімії є синтез нових сполук, а у поєднанні із матеріалознавством – вивчення умов їхнього утворення та існування, кристалічної та електронної структури, фізичних властивостей, та відбір потенційних сполук-кандидатів як основи для нових матеріалів з наперед заданими та/або унікальними властивостями. Для побудови ланки «склад–структура–властивості–матеріал» необхідним є комплексне вивчення раніше не досліджених багатокомпонентних систем, компоненти яких суттєво відрізняються за своїми фізико-хімічними характеристиками, яке включає: побудову фазових рівноваг, визначення кристалічної структури виявлених фаз, встановлення розчинності компонентів один в одному та областей гомогенності, аналіз електронної структури сполук, дослідження їхніх хімічних та фізичних властивостей, кристалохімічний аналіз, створення експериментальних/дослідних зразків матеріалів, теоретичне узагальнення результатів.

Практичне застосування сплавів та сполук на основі бору, вуглецю, а особливо алюмінію, є широким та загальноновизнаним: це металургія, медицина, електроніка, автомобільна та авіаційна галузі промисловості, ядерна фізика тощо. За останні декади дуже широко почали застосовувати сплави та сполуки літію, оскільки Li-вмісні сполуки є основою літій-іонних батарей, які забезпечують енергією електронні пристрої від смартфонів до електромобілів та є ключовим елементом у забезпеченні стійкої енергетичної системи зі зменшеним негативним впливом на довкілля.

Авторкою обрано для дослідження системи, компоненти яких суттєво відрізняються за своїми фізико-хімічними характеристиками, і кожен з компонентів є важливим у практичному застосуванні сам по собі. Поєднання їх у запропонованих до вивчення багатокомпонентних системах обіцяє перспективні як теоретичні, так і практичні результати. З огляду на вищенаведене, дисертаційна робота Мілашюс Вікторії Едуардівни, яка присвячена синтезу сплавів систем

Li–{B, Al}–{C, Si, Ge, Sn}, їхньому фазовому аналізу, визначенню кристалічної та електронної структури індивідуальних фаз, дослідженню воденьсорбційних та електрохімічних властивостей, є, безумовно, перспективною та актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота є частиною систематичних досліджень кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, що проводяться в рамках Наукової Школи «Кристалохімія». Мілашюс Вікторія Едуардівна була виконавцем держбюджетних тем: ХН-73Ф “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (№ державної реєстрації 0118U003609); ХН-13Ф “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (№ державної реєстрації 0115U003257); ХН-18Ф “Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення високоефективних матеріалів” (№ державної реєстрації 0121U109766); ФЗ-39НФ “Нові моно-, полі-, нанокристалічні матеріали подвійного призначення для акумуляторів, накопичувачів водню, сенсорної техніки та електроніки”. Усі проекти фінансовані Міністерством освіти і науки України та були виконані на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

Наукова новизна одержаних результатів

Досліджено взаємодію компонентів у системах, що містять Li та *p*-елементи III та IV групи при $T = 400$ та 500 °C, зокрема вперше комплексно досліджено потрійну систему Li–B–C, систему Li–Al–B, а також частково систему Li–Al–C, побудовано ізотермічні перерізи діаграми стану цих систем; уточнено діаграму стану подвійної системи B–C; у системах Li–{B, Al}–{C, Si} виявлено утворення низки сполук, серед яких 15 синтезовано вперше, а 5 кристалізуються в новому структурному типі; визначено кристалічні структури та області гомогенності індивідуальних фаз; синтезовано Si- та Ge-стабілізовані фази $LiAl_3C_x$ з кубічною кристалічною структурою для подальшого вивчення електрохімічних властивостей, проведено електрохімічне делітування низки сполук систем Li–Al, Li–Al–B та електрохімічне гідрування фаз систем Li–Sn та Li–Sn–B; досліджено воденьсорбційні властивості для фази Li_2AlB ; проведено інтерпретацію функції електронної густини та встановлено типи хімічного зв'язку для 6 сполук.

На основі експериментальних результатів та теоретичних розрахунків встановлено особливості взаємодії компонентів у досліджених системах, здійснено їхній порівняльний аналіз зі спорідненими системами, проаналізовано кристалохімічні особливості нових сполук, аналіз електронної структури окремих сполук дозволив встановити тип хімічного зв'язку для прогнозування фізико-хімічних властивостей речовин.

Практичне значення одержаних результатів

Результати дисертаційної роботи В. Е. Мілашюс подають відомості про взаємодію компонентів у досліджуваних системах, а також дозволяють прогнозувати взаємодію компонентів у споріднених системах. Експериментальні відомості про умови синтезу, фазові рівноваги, кристалічну та електронну структури, області гомогенності сполук розширюють знання у галузі неорганічної хімії та створюють основу для отримання нових конкурентних матеріалів, в тому числі і подвійного призначення. На основі результатів дослідження водень-сорбційних та електрохімічних властивостей окремі сполуки можуть бути рекомендовані як основа матеріалів для систем акумулювання водню та анодних матеріалів для хімічних джерел струму. Розрахунки електронної структури дозволяють встановити тип хімічного зв'язку та з високою ймовірністю моделювати фізико-хімічні властивості речовин.

Інформація про синтез та кристалічну структуру нових сполук поповнила міжнародну базу даних неорганічних речовин Pearson's Crystal Data. Результати дисертаційної роботи можуть бути використані як довідниковий матеріал для фахівців у галузі неорганічної хімії, кристалохімії, фізики та хімії твердого тіла, матеріалознавства тощо, а також як навчальний матеріал під час викладання спеціальних курсів.

Структура, зміст та основні результати дисертаційної роботи

Дисертаційна робота В. Е. Мілашюс викладена на 156 сторінках друкованого тексту, містить анотацію українською та англійською мовами, вступ, п'ять розділів (в тому числі 70 рисунків та 40 таблиць), висновки, список використаної літератури (144 найменування), додаток А (перелік наукових праць, в яких опубліковані основні результати дисертації, та відомості про апробацію результатів дисертації на наукових конференціях), а також додатки Б і В (11 сторінок).

У **вступі** обґрунтовано вибір теми дослідження, її актуальність, сформульовано мету і завдання дисертаційної роботи, вказано об'єкт, предмет та методи дослідження, зазначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача, показано зв'язок роботи з науковими темами, вказано кількість публікацій та апробацію результатів дослідження.

У **першому розділі** представлено аналіз літературних відомостей про подвійні системи Li–{B, Al, C, Si, Ge, Sn}, B–{Al, C, Si, Ge, Sn} та Al–{C, Si, Ge, Sn}, наведено відповідні діаграми стану та кристалографічні параметри бінарних сполук, а також про потрійні системи Li–{B, Al}–{C, Si, Ge, Sn}, охарактеризовано літєві сплави як електродні матеріали для хімічних джерел струму, зроблено висновки з огляду літератури.

У **другому розділі** роботи описано реагенти, методи синтезу та методи фізико-хімічного дослідження зразків (контроль складу, встановлення умов існування, фазового складу, кристалічної структури тощо), алгоритми розрахунків

функції електронної локалізації, методики електрохімічного дослідження та газового гідрування.

У третьому розділі представлено результати експериментального дослідження щодо взаємодії компонентів у системах, а саме ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Li–B–C (500°C), Li–Al–B (400°C) та Li–Al–C (400°C), додаткові відомості про подвійну систему B–C, кристалічні структури сполук у системах Li–{B, Al}–{C, Si}. Загалом, побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану трьох потрійних систем, уточнено діаграму стану однієї подвійної системи, підтверджено кристалічну структуру та встановлено області гомогенності низки інтерметалідів, визначено кристалічну структуру 15 нових сполук, серед яких 5 нових структурних типів.

У четвертому розділі подано результати експериментального дослідження щодо електрохімічних та воденсорбційних властивостей сполук, а саме дані електрохімічного делітування низки сполук систем Li–Al та Li–Al–B, електрохімічного гідрування сполук систем Li–Sn та Li–Sn–B, електрохімічного синтезу сполуки LiB₂₅, гідрування фази Li₂AlB тощо.

У п'ятому розділі обговорено структурні особливості синтезованих боридів та борокарбідів літію, окреслено певні кристалохімічні закономірності та зв'язок із властивостями, проведено інтерпретацію електронної структури окремих сполук.

У висновках дисертації представлено основні результати, які висвітлюють наукову новизну та практичну цінність роботи.

У додатках наведено перелік наукових праць, в яких опубліковані основні результати та які засвідчують апробацію матеріалів дисертації, допоміжні таблиці та рисунки із кристалографічними даними та результатами елементного та фазового аналізів.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, результатів та висновків, сформульованих у роботі

У дисертаційній роботі та наукових публікаціях здобувач В. Е. Мілашюс детально опрацювала та описала літературні відомості за тематикою досліджень, проаналізувала наявний стан проблеми, здійснила порівняльний аналіз отриманих результатів з літературними відомостями та загальноприйнятими положеннями сучасної неорганічної хімії. Основні результати, які були отримані під час виконання роботи, повністю відповідають меті та завданням дисертації. Наукові положення, результати та висновки, які належним чином сформульовані, впорядковані та представлені у відповідних розділах дисертаційної роботи, є добре обґрунтованими.

Достовірність результатів та висновків, представлених у роботі, забезпечується використанням комплексу як загальновідомих, так і сучасних методів наукових досліджень, сучасного прецизійного обладнання та

загальноживаного фахового програмного забезпечення, порівняльним аналізом із світовими публікаціями у високорейтингових виданнях.

Основні наукові результати опубліковано у фахових наукових виданнях (у тому числі із квантилем Q1), представлено на численних міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях, обговорено на наукових семінарах кафедри неорганічної хімії та щорічних звітних наукових конференціях Львівського національного університету імені Івана Франка, що засвідчує їхню достовірність.

Повнота викладення матеріалу дисертації у наукових публікаціях

Основні наукові результати дисертаційної роботи В. Е. Мілашюс опубліковано у 5 наукових статтях (3 статті у виданнях, які індексуються в міжнародних наукометричних базах даних Web of Science та Scopus (квантилів Q1-Q3 згідно з класифікацією SCImago Journal Rank) та 2 статті у наукових фахових виданнях України), а також у тезах 11 доповідей на міжнародних і вітчизняних наукових конференціях. Публікації відображають основний зміст дисертаційної роботи.

Відомості про дотримання академічної доброчесності

У дисертаційній роботі “Синтез сплавів систем Li–{B, Al}–{C, Si, Ge, Sn}, їхній фазовий склад, структура фаз, воденьсорбційні та електрохімічні властивості” та наукових публікаціях В. Е. Мілашюс дотримано принципи академічної доброчесності.

Зауваження та побажання до змісту та оформлення дисертації

Більшість зауважень та побажань до дисертаційної роботи були спільно обговорені та виправлені здобувачем на етапі попереднього представлення роботи на засіданні кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка. Однак, є ще декілька дискусійних питань та побажань:

1. Ст. 19: Краще вживати терміни “параметри зміщення атомів в ізотропному, анізотропному наближенні” (згідно стандарту International Union of Crystallography) замість “параметри ізотропного, анізотропного коливання атомів”.
2. Ст. 22: до методів дослідження варто було додати кристалохімічний аналіз.
3. Ст. 54, підрозділ 2.1: та **сполуки** $\text{LiPF}_6, \dots, \text{LiCoO}_2$.
4. Ст. 54, підрозділ 2.3, синтез низки сплавів системи Li–Al–B. Зазначено: “Для гомогенізації зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах **без гартування** впродовж місяця при 400 °C.” Не зовсім зрозуміло «без гартування», оскільки тоді для деяких сплавів, синтезованих електродуговим сплавлянням, це був відпуск – як тоді пояснити частину

ізотермічного перерізу (ст. 89-90, рис. 3.23) без гартування – фіксації фазового складу зразків при визначеній температурі?

5. У тексті дисертації варто було би представити більш повні результати по деяких пунктах, де описується електронна структура. В одних випадках результати представлені повно, в деяких – частково. Наприклад, ст. 131, п. 5.3.2: бажано було додати рисунок DOS для візуалізації твердження “Рівень Фермі знаходиться в безперервній ДСК області, що вказує на металічний тип провідності у сполуці $Li_{2-1,97}V_{1,97-2,03}C_{1,03-0,97}$.”, а також і значення $-iCOHP(V-C)$, $iCOHP(V-V)$, що наведені у цитованій статті, з яких буде видно, що у сполуці існує значна частка ковалентної взаємодії. В якості побажань на майбутнє треба провести топологічний аналіз хімічного зв’язку у нових сполуках згідно теорій QTAIM, ELI-D.
6. Висновки є повні та ґрунтовні, і, що дуже важливо, включають рекомендації до практичного застосування. Однак, як би Ви “у двох словах” зазначили цінність Вашої роботи для фундаментального аспекту неорганічної хімії?

Висловлені зауваження та побажання не зменшують загального позитивного враження від роботи, яка є особливо трудомісткою у плані синтезу, а також не ставлять під сумнів достовірність наукових положень, результатів та висновків, яка є цілісним та завершеним науковим дослідженням у межах поставлених завдань.

Висновок щодо відповідності роботи встановленим вимогам.

Дисертаційна робота Мілашюс Вікторії Едуардівни “Синтез сплавів систем $Li-\{B, Al\}-\{C, Si, Ge, Sn\}$, їхній фазовий склад, структура фаз, воденьсорбційні та електрохімічні властивості”, подана на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”, є завершеним науковим дослідженням. Вона спрямована на оптимізацію методу синтезу літій-вмісних сполук, вивчення взаємодії літію з *p*-елементами III (B, Al) та IV (C, Si, Ge, Sn) груп; визначення кристалічної структури та встановлення областей гомогенності фаз, обчислення електронної структури, дослідження електрохімічних та воденьсорбційних властивостей окремих сполук, що уможливить створення нових перспективних матеріалів для систем акумулювання водню, літій-йонних джерел струму та матеріалів подвійного призначення.

Дисертація оформлена українською мовою із дотримання відповідних вимог та коректним використанням фахової наукової термінології. Матеріал добре структуровано, представлено в логічній послідовності. Робота містить низку нових, актуальних і достовірних наукових результатів та обґрунтованих висновків. У дисертаційній роботі та наукових публікаціях дотримано принципи академічної доброчесності.

Вважаю, що за актуальністю, новизною, практичним значенням, обсягом експериментальних результатів та теоретичних узагальнень, їхньою достовірністю та обґрунтованістю дисертаційна робота В. Е. Мілашюс “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” (з наступними змінами) та “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 № 44 від 12.01.2022 р., а її авторка, Мілашюс Вікторія Едуардівна, заслуговує присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”.

Рецензент:

кандидат хімічних наук, старший дослідник,
провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка

Павло ДЕМЧЕНКО