

До спеціалізованої вченої ради ДФ 35.051.128
у Львівському національному університеті
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, воденсорбційні та електрохімічні властивості”,

подану до захисту до спеціалізованої вченої ради

на здобуття ступеня доктора філософії

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

Актуальність тематики дослідження

Вивчення багатокомпонентних систем, зокрема побудова 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 є основою для розуміння залежності між складом, умовами синтезу, структурою та властивостями речовин, що дозволить розробляти матеріали з наперед заданими характеристиками.

Сполуки на основі бору, алюмінію та вуглецю уже активно застосовують в металургії, медицині, ядерній фізиці, електроніці тощо. Бор знаходить застосування як добавка при отриманні корозійностійких і жаростійких сплавів. Поверхнєве насичення сталевих деталей бором підвищує їх механічні і антикорозійні властивості. 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.

Тому дисертаційна робота Мілашюс В. Е., яка присвячена синтезу сплавів систем $Li-\{B, Al\}-\{C, Si, Ge, Sn\}$, їхньому фазовому аналізу, визначенню кристалічної та електронної структури індивідуальних фаз, дослідженню воденсорбційних та електрохімічних властивостей, є затребуваною 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. Мілашюс В. Е. була виконавцем держбюджетних тем: ХН-73Ф “Синтез і

кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (№ 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

У результаті виконання дисертаційної роботи вивчено взаємодію компонентів в системах, що містять Li та *p*-елементи III та IV групи, 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 при температурах 500, 400 та 400 °С, відповідно; уточнено діаграму стану подвійної системи B–C; у системах Li–{B, Al}–{C, Si} виявлено утворення низки сполук, серед яких 15 синтезовано вперше, для 13 з них встановлено кристалічну структуру, а 5 кристалізуються в новому структурному типі; визначено кристалічні структури та області гомогенності індивідуальних фаз; синтезовано Si- та Ge-стабілізовані фази $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Ge}_x)_3$, $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ та LiAl_3C_x з кубічною кристалічною структурою для подальшого вивчення електрохімічних властивостей, проведено електрохімічне делітування низки сполук систем Li–Al, Li–Al–B, Li–Sn та Li–Sn–B; досліджено воденьсорбційні властивості для фази Li_2AlB ; проведено інтерпретацію функції електронної густини для 6 сполук.

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

Практичне значення одержаних результатів

Результати дисертаційної роботи Мілашюс В. Е. розширюють відомості про взаємодію компонентів у досліджуваних, а також дозволяють прогнозувати взаємодію компонентів у споріднених системах. Експериментальні відомості про умови синтезу, фазові рівноваги, кристалічні структури, області гомогенності сполук сприятимуть створення нових конкурентних матеріалів, в

тому числі і подвійного призначення. На основі результатів дослідження воденьсорбційних 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 кристалічну структуру нових сполук поповнила 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 Мілашюс В. Е. викладена на 166 сторінках друкованого тексту, містить анотацію українською та англійською мовами, вступ, п'ять розділів (в тому числі 40 таблиць та 70 рисунків), 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.

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 $\text{Li}-\{\text{B}, \text{Al}, \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}\}$, $\text{B}-\{\text{Al}, \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}\}$ та $\text{Al}-\{\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}\}$, наведено відповідні діаграми стану та кристалографічні параметри бінарних сполук, а також про потрійні системи $\text{Li}-\{\text{B}, \text{Al}\}-\{\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}\}$, охарактеризовано літєві сплави як електродні матеріали для хімічних джерел струму.

У **другому розділі** роботи описано реагенти, способи синтезу та методи дослідження зразків, принципи розрахунків функції електронної локалізації.

У **третьому розділі** представлено результати експериментального дослідження щодо взаємодії компонентів у системах, а саме ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем $\text{Li}-\text{B}-\text{C}$ (500°C), $\text{Li}-\text{Al}-\text{B}$ (400°C) та $\text{Li}-\text{Al}-\text{C}$

(400°C), додаткові відомості про подвійну систему В–С, кристалічні структури сполук у системах Li–{В, Al}–{С, 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 13 нових сполук, серед яких 5 нових структурних типів.

У четвертому розділі подано результати експериментального дослідження щодо електрохімічних та воденьсорбційних властивостей сполук, а саме дані електрохімічного делітування низки сполук систем Li–Al, Li–Al–В, Li–Sn, Li–Sn–В, $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Ge}_x)_3$, $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ та LiAl_3C_x , електрохімічного синтезу сполуки LiB_{25} , гідрування фази Li_2AlB тощо.

У п'ятому розділі обговорено структурні особливості синтезованих боридів та борокарбідів, простежено певні кристалохімічні закономірності, проведено інтерпретацію електронної структури окремих сполук.

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

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

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

Достовірність результатів та висновків, представлених у роботі, забезпечується використанням низки різноманітних методів наукових досліджень, сучасного обладнання та загальноновживаного фахового програмного забезпечення.

Основні наукові результати опубліковано у фахових наукових виданнях, 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 Мілашюс В. Е. опубліковано у 5 наукових статтях (3 статті у виданнях, які індексуються в міжнародних наукометричних базах даних WoS та Scopus (квартилів 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 $\text{Li}-\{\text{B}, \text{Al}\}-\{\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}\}$, їхній фазовий склад, структура фаз, воденьсорбційні та електрохімічні властивості” та наукових публікаціях Мілашюс В. Е. дотримано принципи академічної доброчесності.

Зауваження та побажання до змісту та оформлення дисертації

1. У Розділі 1 “Літературний огляд” коротко приведено відомості про воденьсорбційні властивості літій-вмісних інтерметалідів, а в Розділі 4 “Результати експерименту. Електрохімічні властивості інтерметалідів. Воденьсорбційні властивості” результати гідрування сполуки Li_2AlB . Варто було б додати у Розділ 5 “Обговорення експерименту” їхній порівняльний аналіз для “посилення” висновку б дисертаційної роботи про перспективність дослідженого матеріалу як накопичувача водню.
2. У пункті 1.6 “Висновки з огляду літератури” здобувач констатує, що сполуки із шаруватою або порожнистою кристалічною структурою є цікавими для інтеркаляції/деінтеркаляції літію з огляду на розробку нових електродних матеріалів. На жаль, у роботі не приведено аналіз порожнин кристалічних структур сполук системи $\text{Li}-\text{Al}-\text{B}$, та обмежуючих її систем, для яких, в основному, і вивчали електрохімічні властивості.
3. Більшість синтезованих сполук у досліджених системах (Розділ 3 “Результати експерименту. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук”) є змінного складу. З огляду на близькість розміщення елементів досліджених систем у періодичній таблиці було б доречним ширше описати, яким чином встановлювали типи твердих розчинів та межі областей гомогенності цих фаз з достатньо великою точністю.
4. Рис. 3.5 б, представлений на ст. 69, містить СЕМ зображення, яке візуально чітко вказує на присутність зерен 2-х фаз, тоді як у підписі до рисунка і відповідному описі автор стверджує, що зразок LiBC є однофазним.

5. На ст. 85 дисертаційної роботи подано ізотермічний переріз діаграми стану системи Li–Al–C (рис. 3.18), де практично усі фазові рівноваги представлено у вигляді пунктирних ліній. Подібним чином зображена й частина рівноваг системи Li–Al–B (рис. 3.23, ст. 90). В основному тексті роботи чи у додатках варто було б привести результати їхнього фазового аналізу (за аналогією до системи Li–B–C, додаток Б) або принаймні зазначити кількість та склади досліджених зразків.
6. У тексті дисертаційної роботи зустрічаються поодинокі описки, неточності, невдалі вислови та терміни, зокрема:
- варто замінити некоректні терміни та вислови, такі як “бінарна” система (ст. 22), “тернарна” діаграма стану (ст. 23), потрібні “фази” (ст. 45, 117), потрібні “сплави” (ст. 49, ст. 103);
 - у нумерації таблиць третього розділу пропущена “таблиця 3.11”, що вимагає коректування номерів усіх наступних таблиць цього розділу.
 - у тексті дисертації відсутні посилання на рисунки 4.17 та 5.10;
 - в окремих місцях порушено порядок згадування літературних посилань (ст. 36, 40).

Зазначені зауваження і побажання не є суттєвими, не стосуються достовірності наукових положень, результатів та висновків, приведених у роботі і не знижують загальної позитивної оцінки дисертаційної роботи.

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 спрямованим 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 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” (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 автор, Мілашюс Вікторія Едуардівна, заслуговує присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”.

Рецензент

доцент кафедри неорганічної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка,
кандидат хімічних наук, доцент

Оксана ЗАРЕМБА