

РІШЕННЯ СПЕЦІАЛІЗОВАНОЇ ВЧЕНОЇ РАДИ ПРО ПРИСУДЖЕННЯ СТУПЕНЯ ДОКТОРА ФІЛОСОФІЇ

Спеціалізована вчена рада ДФ 35.051.128 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів, ухвалила рішення про присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія» на підставі прилюдного захисту дисертації «Синтез сплавів систем Li–{B, Al}–{C, Si, Ge, Sn}, їхній фазовий склад, структура фаз, воденьсорбційні та електрохімічні властивості» 20 грудня 2023 року.

Мілашюс Вікторія Едуардівна, 12.01.1991 року народження, громадянка України, освіта повна вища. У 2012 році закінчила хімічний факультет Львівського національного університету імені Івана Франка, отримала повну вищу освіту за спеціальністю 102 «Хімія», здобула ступінь магістра та отримала кваліфікацію «Магістр хімії. Викладач хімії».

Навчалась в аспірантурі на кафедрі неорганічної хімії в Львівському національному університеті імені Івана Франка, форма навчання очна (денна) з 09.2016 р. по 11.2023 р. (академічна відпустка по догляду за дитиною з 06.12.2019 р. по 07.12.2022 р.).

Працює на посаді молодшого наукового співробітника кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка з 09.2023 року по цей час.

Дисертацію виконано на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів.

Науковий керівник: Павлюк Володимир Васильович, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної хімії хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Здобувачка має 16 наукових публікацій за темою дисертації, з них 3 статті у періодичних наукових виданнях інших держав, 2 статті у наукових фахових виданнях України, 0 монографій:

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. (Scopus, кuartиль Q3).

2. **Milashius, V.**, Pavlyuk, V., Kluzia, K., Dmytriv, G., Ehrenberg, H. (2017). LiBC_3 : a new borocarbide based on the grapheme and heterographeme networks. *Acta Cryst. C*, 73, 984-989. (Scopus, кuartиль Q1).

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 fronteirs*, 5, 853-863. ((Scopus, кuartиль Q1).

У дискусії взяли участь голова і члени спеціалізованої вченої ради та присутні на захисті фахівці:

1. Гладішевський Роман Євгенович, доктор хімічних наук, академік НАН України, професор, проректор з наукової роботи, завідувач кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

2. Гулай Любомир Дмитрович, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки Міністерства освіти і науки України, надав позитивний відгук із зауваженнями:

1. У структурі сполуки $\text{Li}_{2-1,97}\text{V}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$ точність визначення дефектності атомів літію та взаємозаміщення бору та карбону перебувають в межах похибки. З наведених даних не зрозуміло, чи уточнювалося заповнення дефектного положення атомів літію та атомів статистичної суміші бору і карбону, чи це фіксовані значення, які відповідають складу зразка. Потрібно більш детально це описати.

2. При визначенні структури сполук методом монокристалу було б доцільно в таблицях також вказати кількість параметрів, які уточнюються, і кількість рефлексів, які припадають на один такий параметр.

3. Не зрозуміло, чому для сполуки $\text{Li}_{0,96}\text{VC}_3$, кристалічна структура якої досліджена методом монокристалу, теплові параметри визначалися лише в ізотропному наближенні (табл. 3.6.). Також не зрозуміло, чи уточнювалося заповнення положення атомів літію в цій структурі. Потрібно більш детально це описати.

4. Для сполуки $\text{Li}_{0,98}\text{VC}$ заповнення положення атомів літію становить 0,98(2) (табл. 3.10). Чи доцільно в цьому випадку вважати положення атомів літію дефектним?

5. При уточненні структури сполуки методом полікристалу у випадку багатофазних зразків потрібно врахувати присутність усіх фаз (рис. 3.12, 3.20). Тоді структура вважається уточнена надійно. Додаткові піки можуть бути не лише рефlekсами від домішок, а також надструктурними рефlekсами.

6. В розділі 2 фактори R названо факторами достовірності (с. 56), в розділі 3 фактори R названо факторами розбіжності (табл. 3.14). Яка з цих назв правильна?

7. Для сполуки $\text{Li}_{0,67-0,39}\text{Al}_{0,33-0,61}\text{C}_{0,17-0,085}$ існує протяжна область гомогенності. Проте в табл. 3.16 подано значення періоду комірки лише для одного складу. Також для цієї сполуки відсутня таблиця з результатами уточнення і координатами атомів. Символ Пірсона для структури NaCl не є $cF24$ як наведено в табл. 3.16.

8. Для сполуки LiAlB відсутні значення факторів розбіжності (розділ 3.3.2).

9. Для сполуки $\text{Li}_{1,27}\text{Al}_{2,73}\text{B}$ відсутня таблиця з координатами атомів.

10. Для сполуки LiAl_3B_x ($x = 0,6$) (табл. 3.20) склад, наведений у таблиці, не відповідає складу сполуки. Склад LiAl_3B_x ($x = 0,6$) реалізується при заповненні положення $3c$ лише атомами Al (1,0).

3. Созанський Мартин Андрійович, кандидат хімічних наук, асистент кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, надав позитивний відгук із зауваженнями:

1. У літературному посиланні 57 приведено уточнення для діаграми стану системи Li–Al. Доцільно було би врахувати його на відповідному рисунку цієї діаграми (Рис. 1.1-г, сторінка 30).

2. На сторінці 37, рисунок 1.2-г та на сторінці 48, рисунок 1.5 – важко читаються формули сполук у системах Li-Ge, Li-Al-Ge та Li-Al-Sn через малу роздільну здатність відповідних зображень діаграми стану та ізотермічних перерізів, відповідно.

3. У літературному огляді, для сполук моноклінної структури Li_7Sn_3 і $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ (у таблицях 1.8 і 1.9 на сторінках 36 і 39, відповідно) варто було б зазначити їхній кут моноклінності β .

4. У роботі зустрічаються певні неточності, зокрема:

– Сторінка 19, в описі умовного скорочення “ХДЕЕ”, є описка: замість “енергетичної” має бути “електричної” енергії.

– Сторінка 64, таблиця 3.3. Переплутані місцями координати та символи позицій правильної системи точок для $1c$ і $1d$. Для координат $(0, 0, 1/2)$ позиція буде $1d$, замість $1c$; а відповідно, для координат $(1/2, 1/2, 1/2)$ позиція буде $1c$, замість $1d$.

– Сторінка 69, таблиця 3.6. Координати атомів C2 (позиція $1c$) і C3 (позиція $1d$) є однаковими. Напевно для позиції $1c$ атома C2 має бути координата $z = 0$.

– Сторінка 91. У записі просторової групи « $P-6m$ » для сполуки LiAlB (стр. тип BaLiSi) напевно має бути ще символ «2», тобто правильний запис « $P-6m2$ », а символ Пірсона має бути « $hP3$ » замість « $hP12$ ».

– Є неузгодженість між результатом кількості десорбованого водню, наведеного на сторінці 125 (13,8 ваг. %) та у висновку до роботи на сторінці 137 (3,8 ваг. %).

– Є певна неузгодженість між деякими атомами та координаційними многогранниками структури $\text{Li}_2\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$ за текстом на сторінці 65, рисунком 3.2 та даних наведених у таблиці 3.3. Напевно замість атома Li5, відповідний 16-ти вершинник буде для атома Li4 з координатами $(1/2, 1/2, 1/2)$, а замість атома Li4, кубооктаедр буде для атома Li5 з координатами $(1/2, 0, 0,2112(3))$.

5. Сторінка 65, продовження таблиці 3.3. Відсутнє стандартне відхилення для координати $x = 0,2424$ атома B2 у $\text{Li}_{1,97}\text{B}_{2,03}\text{C}_{0,97}$, (в той час, коли для цього ж атома у $\text{Li}_2\text{B}_{1,97}\text{C}_{1,03}$ воно є приведене). Чи, можливо, ця координата була фіксованою під час відповідного уточнення?

6. Як можна пояснити те, що атоми C2 і B2 у позиції 4k твердого розчину $\text{Li}_2\text{B}_{1,97}\text{C}_{1,03}$ мають однакові координати, а атоми C1 і B1 у позиції 2g твердого розчину $\text{Li}_{1,97}\text{B}_{2,03}\text{C}_{0,97}$ відрізняються за координатою z (таблиця 3.3, сторінки 64-65)?

7. При уточненні структур, чи у всіх випадках програмні засоби давали можливість отримати значення стандартного відхилення для коефіцієнта заповненості позиції (КЗП), там де воно є меншим за 1? Оскільки воно є наведено лише для атома Li у таблиці 3.10. Чи звіряли КЗП з рентгенівських даних за кількісним аналізом (EDS/WDS)?

8. У списку використаної літератури декілька посилань повторюються по два рази: 2 і 5, 8 і 136, 52 і 104.

4. Демченко Павло Юрійович, кандидат хімічних наук, старший дослідник, провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, надав позитивну рецензію із зауваженнями:

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 сплавленням, 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 $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$ ”, а також і значення $-i\text{CONP}(B-C)$, $i\text{CONP}(B-B)$, 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?

5. Заремба Оксана Іванівна, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, надала позитивну рецензію із зауваженнями:

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 $Li-Al-B$, 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).

Загальна оцінка роботи і висновок. Дисертація Мілашюс Вікторії Едуардівни на тему «СИНТЕЗ СПЛАВІВ СИСТЕМ $Li-\{B, Al\}-\{C, Si, Ge, Sn\}$, ЇХ ФАЗОВИЙ СКЛАД, СТРУКТУРА ФАЗ, ВОДЕНЬСОРБЦІЙНІ ТА

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ» є самостійною та ґрунтовною науковою працею, що виконана з дотриманням вимог академічної доброчесності. Робота характеризується чіткістю змісту, містить обґрунтовані результати, які мають наукову новизну, теоретичне та практичне значення, свідчать про особистий внесок здобувача та достатньо повно представлені у наукових працях.

Основний зміст дисертації спрямований на дослідження фізико-хімічної взаємодії літію з *p*-елементами III та IV груп, що дало змогу авторці одержати нові інтерметалічні сполуки, описати кристалохімічні особливості їхньої будови та встановити взаємозв'язки між структурою та властивостями з метою створення нових матеріалів для літій-іонних джерел енергії та проаналізувати воденьсорбційні властивості одного зі сплавів.

Результати досліджень, які наведені у дисертаційній роботі, належать авторці та є її науковим доробком. Для публікацій, надрукованих у співавторстві, зазначено особистий внесок здобувачки. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

За кількістю і рівнем публікацій, апробацією на наукових конференціях дисертація **«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 року «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (Постанова Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44), а її авторка, **Мілашюс Вікторія Едуардівна**, заслуговує присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Результати відкритого голосування:

«За» – 5 (п'ять) членів ради,

«Проти» – немає членів ради.

На підставі результатів відкритого голосування спеціалізована вчена рада ДФ 35.051.128 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів, присуджує **Мілашюс Вікторії Едуардівні** ступінь доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Голова спеціалізованої
вченої ради
ДФ 35.051.128



Роман ГЛАДИШЕВСЬКИЙ