

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

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу *Мілашюс Вікторії Едуардівни* на тему «Синтез сплавів систем Li–{B, Al}–{C, Si, Ge, Sn}, їхній фазовий склад, структура фаз, воденьсорбційні та електрохімічні властивості», яка представлена на здобуття ступеня доктора філософії (спеціальність 102 – Хімія, галузь знань 10 – Природничі науки)

Дисертаційна робота Мілашюс В.Е. присвячена пошуку оптимальних методів синтезу сплавів систем на основі літію; вивченню взаємодії літію з *p*-елементами III (B, Al) та IV (C, Si, Ge, Sn) груп з метою побудови фазових діаграм досліджуваних систем, встановленню існування нових сполук та дослідження їхньої кристалічної структури. Здобувачкою проведено розрахунок електронної структури для деяких сполук та вивчення електрохімічних, воденьсорбційних властивостей для отриманих матеріалів.

### **1. Актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок з державними або галузевими науковими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки. Загальна характеристика роботи**

Інтенсивний розвиток екологічно чистої сонячної енергетики вимагає створення акумуляторів високої ємності для збереження електроенергії від сонячної генерації. Провідну роль тут мають літієві акумулятори. Для них властиві такі переваги як висока ємність, малі розміри, тривалий час життя та здатність до зарядки протягом багатьох циклів. Дослідження багатокомпонентних систем на основі літію дає можливість створення нових матеріалів з наперед заданими властивостями. Отже, тематика дисертаційної роботи Мілашюс В.Е. є актуальною як з теоретичного, так і з практичного аспектів.

Дисертаційна робота Мілашюс В.Е. виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка в межах держбюджетних тем: ХН-13Ф «Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями» (№ державної реєстрації 0115U003257); ХН-73Ф «Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення» (№ державної реєстрації 0118U003609); ХН-18Ф «Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення

високоєфективних матеріалів» (№ державної реєстрації 0121U109766); ФЗ-39НФ «Нові моно-, полі-, нанокристалічні матеріали подвійного призначення для акумуляторів, накопичувачів водню, сенсорної техніки та електроніки» (№ державної реєстрації 0123U100599). Здобувачка виконувала синтез зразків, їх фазовий аналіз, дослідження кристалічної структури сполук, електрохімічне втілення літію в сполуки.

Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури, що нараховує 144 джерела, та 3 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 166 сторінок.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету і завдання дослідження, сформульовано об'єкт та предмет дослідження, зазначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** проведено огляд літератури за тематикою дослідження, детально проаналізовано подвійні системи, які обмежують досліджувані потрійні, а також узагальнено літературні дані по споріднених потрійних системах. Також проаналізовано літєві сплави, які використовуються в ролі електродів для хімічних джерел струму, та описано воденьсорбційні сплави на основі літію. На основі аналізу літературних даних зроблено аргументовані висновки.

У **другому розділі** описано методики отримання та дослідження зразків. Для синтезу сплавів використано методи високотемпературного твердофазного синтезу, електродугового та індукційного сплавляння. Описано методики проведення рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, кількісного та якісного аналізу. Також описано методики дослідження фізичних властивостей окремих зразків.

**Третій розділ** присвячений вивченню взаємодії компонентів у системах Li-B-C, Li-Al-C, Li-Al-B, Li-Si-B. Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем, виявлено існування ряду сполук та досліджено їх кристалічну структуру.

У **четвертому розділі** досліджено електрохімічні та воденьсорбційні властивості окремих отриманих сплавів. Досліджено електрохімічне делітування бінарних сполук системи Li-Al, тернарних фаз системи Li-Al-B та сполук  $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Ge}_x)_3$ ,  $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ ,  $\text{LiAl}_3\text{C}_x$ ,  $\text{LiAl}_3\text{B}_x$ . Проведено електрохімічний синтез сполуки  $\text{LiB}_{25}$ . Здійснено гідрування сплаву складу  $\text{Li}_{50}\text{Al}_{25}\text{B}_{25}$ .

**П'ятий розділ** присвячений обговоренню результатів дослідження. Проаналізовано структурні особливості боридів та борокарбідів. Проведено розрахунок електронної структури для окремих сполук і на основі отриманих результатів зроблено узагальнення про характер хімічного зв'язку.

## **2. Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в дисертації. Наукова новизна одержаних результатів**

Дисертаційна робота добре спланована і продумана. Експериментальна частина роботи виконана із використанням сучасного обладнання. Використання широкого спектру експериментальних методів дослідження дозволило отримати достовірні результати. Обробка експериментальних даних виконана з використанням сучасних спеціалізованих комп'ютерних програм. Результати рентгеноструктурних досліджень підтверджуються іншими методами, що підтверджує їхню надійність. Достовірність отриманих результатів підтверджується публікацією у фахових вітчизняних та закордонних наукових журналах.

У дисертаційній роботі Мілашюс В.Е. **вперше**:

- побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем Li-B-C (400 і 500°C), Li-Al-C (400°C), Li-Al-B (400°C);
- уточнено діаграму стану бінарної системи B-C;
- досліджено кристалічну структуру 13 сполук. Сполуки  $BC_3$ ,  $LiB_{25}$ ,  $Li_{1-0,96}BC_3$ ,  $Li_{1-0,94}B_2C_2$ ,  $Li_{2-1,97}B_{1,97-2,03}C_{1,03-0,97}$ ,  $Li_{12}Si_7V_{0,5}$  кристалізуються у власних структурних типах;
- досліджено електрохімічні властивості окремих бінарних та тернарних сполук;
- досліджено гідрогенсорбційні властивості для однієї фази;
- проведена інтерпретація функції електронної густини та встановлено типи хімічного зв'язку для 6 сполук.

## **3. Повнота викладених основних результатів дисертації у наукових виданнях з урахуванням встановлених вимог, апробація результатів роботи**

За результатами дисертаційної роботи опубліковано 5 статей у наукових фахових виданнях, 3 з яких у журналах, які індексуються міжнародними наукометричними базами даних Scopus та/або Web of Science (2 статті з квартилю Q1, 1 – з квартилю Q3) та 11 тез доповідей наукових конференцій національного та міжнародного рівня. Зазначені публікації автора в періодичних виданнях повністю відображають зміст дисертаційної роботи.

## **4. Значущість висновків здобувача для науки та практики, можливі конкретні шляхи використання результатів досліджень**

Дисертаційна робота має як теоретичне, так і практичне значення. Отримані результати є важливими для неорганічної хімії та матеріалознавства. Відомості про діаграм стану тернарних систем, кристалічну структуру сполук дозволяють спрогнозувати характер взаємодії компонентів та кристалічну

структуру сполук у споріднених системах. Відомості про характер хімічного зв'язку у досліджених сполуках дозволяють передбачити їх фізико-хімічні властивості. Відомості про кристалічну структуру нових сполук поповнили бази даних Pearson's Crystal Data і ICSD.

### 5. 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 Мілашюс В.Е відсутні порушення академічної доброчесності.

### 6. Зауваження, питання та побажання до змісту дисертаційної роботи та її оформлення:

1. У структурі сполуки  $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$  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  $\text{Li}_{0,96}\text{BC}_3$ , 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  $\text{Li}_{0,98}\text{BC}$  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  $\text{LiAlB}$  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  $\text{LiAl}_3\text{B}_x$  ( $x = 0,6$ ) (табл. 3.20) склад, наведений у таблиці, не відповідає складу сполуки. Склад  $\text{LiAl}_3\text{B}_x$  ( $x = 0,6$ ) реалізується при заповненні положення  $3c$  лише атомами Al (1,0).

Однак вказані зауваження не є значними і не знижують високої наукової цінності дисертаційної роботи Мілашюс Вікторії Едуардівни.

### **7. Загальний висновок по дисертаційній роботі**

В цілому, дисертаційна робота Мілашюс В.Е «Синтез сплавів систем Li–{B, Al}–{C, Si, Ge, Sn}, їхній фазовий склад, структура фаз, воденьсорбційні та електрохімічні властивості», яка представлена на здобуття ступеня доктора філософії (спеціальність 102 Хімія, галузь знань 10 Природничі науки) є завершеним та цілісним науковим дослідженням. За актуальністю, науковою новизною, обсягом проведених досліджень, достовірністю отриманих висновків та практичною значимістю дисертаційна робота відповідає вимогам нормативних актів щодо дисертацій, зокрема 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 січня 2022 року, а її автор, Мілашюс Вікторія Едуардівна, заслуговує присудження їй ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

#### **Офіційний опонент,**

доктор хімічних наук, професор,  
завідувач кафедри неорганічної та  
фізичної хімії

Волинського національного  
університету імені Лесі Українки

Гулай Л.Д.