

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**
**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 за спеціальністю 102 Хімія,
галузі знань 10 – Природничі науки

Актуальність дослідження.

Дисертаційна робота Мілашюс В.Е. присвячена вирішенню актуальної науково завдання неорганічної хімії, що полягає у встановленні фазових рівноваг, визначенні взаємозв'язку будови та властивостей фаз у системах літію з p -елементами III групи (B , Al) та p -елементами IV групи (C , Si , Ge , Sn), дослідженню їхніх воденьсорбційних та електрохімічних властивостей.

Необхідно відзначити, що сплави на основі літію широко використовуються в різних галузях промисловості, зокрема у виробництві легких конструкційних матеріалів та компонентів, оптичних дзеркал у різноманітних оптичних пристроях, електронних компонентів пристроїв електроніки, акумуляторів та електродів для літієвих джерел струму тощо. Також, особлива увага приділяється перспективній розробці матеріалів на основі літій-вмісних сплавів як накопичувачів водню і як електродів для літій-іонних та літій-гідридних джерел електроенергії. Дослідження фазових рівноваг у багатокомпонентних металічних системах, що містять літій дозволить знайти нові ефективні склади для одержання нових матеріалів та покращення функціональних характеристик вже існуючих, що є пріоритетним завданням неорганічного матеріалознавства. Тому актуальність тематики дисертаційної роботи Мілашюс В.Е. не викликає сумнівів.

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

Дисертаційна робота є частиною систематичних досліджень кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, і виконана в межах таких держбюджетних науково-дослідних 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 високоефективних матеріалів” (№ державної реєстрації 0121U109766); ФЗ-39НФ “Нові моно-, полі-, нанокристалічні матеріали подвійного призначення для акумуляторів, накопичувачів водню, сенсорної техніки та електроніки” (№ державної реєстрації 0123U100599).

Структура та зміст дисертації.

Дисертаційна робота Мілашюс В.Е. викладена на 166 сторінках друкованого тексту і складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаних літературних джерел (144 найменування) та трьох додатків.

Результати дисертації відображені у 5 наукових публікаціях, з них 3 у виданнях, індексованих наукометричними базами Scopus і Web of Science, та 11 тезах доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

У **вступі** наведено обґрунтування теми та актуальності роботи, сформульовано її мету та завдання, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, а також показано особистий внесок здобувача та відомості про апробацію результатів роботи.

У **першому розділі** проаналізовано літературні дані про подвійні системи: літію *p*-елементами III групи (B, Al) та *p*-елементами IV групи (C, Si, Ge, Sn), бору з алюмінієм та *p*-елементами IV групи (C, Si, Ge, Sn), алюмінію з *p*-елементами IV групи (C, Si, Ge, Sn). Приведено характеристику споріднених потрійних систем Li – X(III) – Y(IV) (системи Li–B–C, Li–Al–B, Li–Al–Si, Li–Al–Ge та Li–Al–Sn). Охарактеризовано можливість використання літієвих сплавів як електродних матеріалів для хімічних джерел струму, а також розглянуто перспективні матеріали для зберігання водню на основі літію.

Зроблено висновки, на основі яких сплановано та проведено експериментальні дослідження, описані здобувачем у даній роботі.

Другий розділ містить відомості про характеристики вихідних компонентів, методів їхнього сплавлення та методів дослідження будови та властивостей отриманих зразків сплавів.

У **третьому розділі** приведені експериментальні результати дослідження фазових рівноваг та кристалічної структури низки сполук за результатами аналізу виготовлених сплавів. Зокрема, для системи Li–B–C вперше проведено комплексне дослідження та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану системи при 400 °C та 500 °C. Охарактеризовано кристалічні структури для виявлених нових сполук $\text{Li}_{2-1,97}\text{B}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$, $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$, $\text{Li}_{1-0,94}\text{B}_2\text{C}_2$. Уточнено відомості про діаграму стану системи B–C та охарактеризовано кристалічні структури сполук LiB_{25} , BC_3 . За температури 500 °C виявлено фазові рівноваги для нової бінарної фази LiB_{25} . Для системи Li–Al–C побудовано частковий ізотермічний переріз діаграми стану системи при 400 °C та охарактеризовано кристалічні структури виявлених нових сполук LiAlB , $\text{Li}_{1,27}\text{Al}_{2,75}\text{B}$, LiAl_3B_x . Для системи Li–Si–B побудовано частковий ізотермічний переріз діаграми стану при 400 °C та встановлено існування нової тернарної сполуки $\text{Li}_{12}\text{Si}_7\text{B}_{0,5}$ для якої охарактеризовано кристалічну структуру.

У **четвертому розділі** роботи представлено експериментальні результати дослідження електрохімічних та воденьсорбційних властивостей зразків на основі літію. Здійснено електрохімічне делітування двокомпонентних сплавів сплавів складу $\text{Li}_{50}\text{Al}_{50}$, $\text{Li}_{60}\text{Al}_{40}$ і $\text{Li}_{69}\text{Al}_{31}$ та трикомпонентних сплавів $\text{Li}_{50}\text{Al}_{45}\text{B}_5$,

$\text{Li}_{60}\text{Al}_{35}\text{B}_5$, $\text{Li}_{69}\text{Al}_{26}\text{B}_5$, $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{B}_5$, $\text{Li}_{80}\text{Sn}_{17}\text{B}_3$, $\text{Li}_{22}\text{Al}_{73}\text{C}_5$, $\text{Li}_{25}\text{Al}_{70}\text{Si}_5$ і $\text{Li}_{25}\text{Al}_{70}\text{Ge}_5$. Побудовано зарядні та розрядні криві для прототипів хімічних джерел електричної енергії з електродом на основі цих сполук. Здійснено дослідження по гідруванні сплаву складу $\text{Li}_{50}\text{Al}_{25}\text{B}_{25}$. Під час гідрування Li_2AlB отримано фазу Li_2AlBN_8 , що складалася з суміші LiAlN_4 і LiBN_4 . Для останніх встановлено кількості десорбованого водню (2,6 і 3,8 ваг. %, відповідно) у результаті дегідрування за температур понад 400 °С.

П'ятий розділ присвячено обговоренню результатів експерименту, розглянуто структурні особливості боридів та борокарбідів, здійснено кристалохімічний аналіз сполук $\text{Li}_{1-0,96}\text{BC}_3$ та $\text{Li}_{1-0,94}\text{B}_2\text{C}_2$, інтерпретовано електронні структури сполук систем Li-Al , Li-Al-B і Li-B-C , а також сполуки LiAl_3C .

Представлено **висновки**, у яких відображено наукову новизну одержаних результатів роботи.

У **додатках** приведено список публікацій здобувача за темою дисертації, відомості про апробацію результатів, кристалографічні характеристики сполук системи Li-B-C та СЕМ-зображення мікроструктури деяких сплавів та композитів.

Наукова новизна одержаних результатів.

Автором досліджено взаємодію компонентів у системах літію з *p*-елементами III групи (B, Al) та *p*-елементами IV групи (C, Si, Ge, Sn) за температур 400 °С та 500 °С. Побудовано ізотермічні перерізи для даних систем, здійснено уточнення діаграми стану бінарної системи B-C; визначено кристалічну структуру нових тернарних сполук з власним структурним типом. Проведено дослідження електрохімічних властивостей для ряду бінарних та тернарних сполук та гідрогенсорбційних властивостей для однієї фази, здійснено інтерпретацію функції електронної густини та встановлено типи хімічного зв'язку для 6 сполук.

Наукове та практичне значення.

Результати дисертаційної роботи Мілашюс В.Е. можуть бути використані під час дослідження взаємодії компонентів у споріднених системах за участю літію, *p*-елементів III групи (B, Al) та *p*-елементів IV групи (C, Si, Ge, Sn) та під час пошуку нових тернарних інтерметалічних сполук. Отримані автором результати про фазові рівноваги, структуру фаз, їхні воденьсорбційні та електрохімічні властивості можуть стати основою для розробки нових функціональних матеріалів, таких як накопичувачі водню та ефективні хімічні джерела енергії на основі літію тощо.

Відсутність порушень академічної доброчесності.

Порушень академічної доброчесності в дисертаційній роботі Мілашюс В.Е. «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 в її наукових публікаціях за темою дисертації не виявлено.

Дискусійні положення, зауваження та запитання до змісту дисертаційної роботи.

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 $\text{Li}_2\text{V}_{1,97-2,03}\text{C}_{1,03-0,97}$ 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 $\text{Li}_{1,97}\text{V}_{2,03}\text{C}_{0,97}$, (в той час, коли для цього ж атома у $\text{Li}_2\text{V}_{1,97}\text{C}_{1,03}$ 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 $\text{Li}_2\text{V}_{1,97}\text{C}_{1,03}$ мають однакові координати, а атоми C1 і B1 у позиції $2g$ твердого розчину $\text{Li}_{1,97}\text{V}_{2,03}\text{C}_{0,97}$ 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.

Зазначені зауваження не відіграють принципового значення при загальній позитивній оцінці роботи, та не впливають на її високий науковий рівень.

Загальний висновок по дисертаційній роботі.

В цілому, дисертаційна робота Мілашюс Вікторії Едуардівни «Синтез сплавів систем Li–{B, Al}–{C, Si, Ge, Sn}, їхній фазовий склад, структура фаз, воденьсорбційні та електрохімічні властивості», яка представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії (спеціальність 102 Хімія, галузь знань 10 Природничі науки) є завершеним науковим дослідженням. За актуальністю, науковим рівнем, новизною одержаних результатів, обсягом проведених досліджень, практичним та фундаментальним значенням, ґрунтовністю висновків 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 на присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний опонент:

асистент кафедри фізичної, аналітичної

та загальної хімії

Національного університету

«Львівська політехніка»

кандидат хімічних наук

Мартин СОЗАНСЬКИЙ