

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Стецьків Андрія Остаповича «Структурна хімія силіцидів, германідів та станідів лужних металів та рідкісноземельних металів», поданої на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Дисертаційна робота Стецьків А.О. присвячена актуальній проблемі неорганічного матеріалознавства – пошуку нових функціональних матеріалів для електронної техніки з комплексом необхідних фізико-хімічних, електрофізичних та механічних властивостей. Дослідження фазових рівноваг у тернарних та кватерних системах за участю лужних, рідкісноземельних (РЗМ) металів та р-елементів IV групи, побудова відповідних ізотермічних перерізів, виявлення областей існування твердих розчинів на основі проміжних фаз, встановлення взаємозв'язку між кристалічною структурою, природою хімічного зв'язку в складних сполук та їх властивостями формують теоретичні основи цілеспрямованого вибору технологічних умов, раціональних складів для синтезу нових матеріалів з передбачуваними властивостями, що сприяє їх широкому практичному використанню. Унікальні властивості окремих складових компонентів, які вже знайшли широке використання у сучасній техніці в якості конструкційних матеріалів (енергетика, приладобудування, атомна техніка, хімічна промисловість, радіоелектроніка, металогідридні джерела електричної енергії), їх електронна будова повинні приводити до утворенню різних за складом та властивостями тернарних та більш складних сполук з комплексом необхідних електрофізичних властивостей. Все це вказує на те, що дисертаційна робота Стецьків Андрія Остаповича є **актуальною**, має вагоме як **фундаментальне**, так і **практичне** значення.

Дисертаційна робота Стецьків А.О. виконана в рамках наукового напрямку кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету ім. Івана Франка у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України з пріоритетного напрямку «Хімія» за науковим темами: «Інтерметаліди для анодів літій-іонних та металогідридних батарей», номер держреєстрації 0111U001089 (2011-2012 рр.), «Енергоємні електроди на основі інтерметалідів для літійових і металогідридних батарей», номер держреєстрації 01113U003056 (2013-2014 рр.), «Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями», номер держреєстрації 0115U003257 (2015-2017 рр.).

Дисертаційна робота Стецьків Андрія Остаповича «Структурна хімія силіцидів, германідів та станідів лужних металів та рідкісноземельних металів» складається зі вступу, семи розділів (наведено обговорення літературних даних, методики експериментального дослідження, представлено результатів теоретичних і експериментальних досліджень та їх обговорення), висновків, списку використаних літературних джерел та додатків, викладена на 435 сторінках

(з них 310 сторінок основного тексту), містить 175 рисунків, 132 таблиці, список літератури складається із 871 найменування.

У *вступі* обґрунтовано актуальності теми дослідження, сформульовано мету роботи, визначено задачі, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У *першому розділі* роботи проаналізовано фазові рівноваги у подвійних системах силіцидів, германідів, станідів лужних та РЗМ металів, трикомпонентних системах РЗМ–Li–М (М – Si,Ge,Sn) та РЗМ–ПМ–М (перехідні метали ПМ – Co,Ni, Cu,Zn, М – Si,Ge,Sn), чотирьохкомпонентні системах РЗМ–Li–{Co,Ni,Cu,Zn}–М. Дано ґрунтовний аналіз кристалічних структур бінарних, тернарних та тетрарних інтерметалічних сполук.

Другий розділ присвячено огляду методів синтезу сплавів на основі складних сполук і методик експериментальних досліджень, що використовувались при виконанні дисертаційної роботи. Дослідження походились на новітніх експериментальних установках із використанням сучасних методів: для характеристики фазових рівноваг у системах термічний, рентгенівський фазовий та мікроструктурний аналізи, для встановлення якісного і кількісного складу сплавів та монокристалів полуменева фотометрія, скануюча електронна мікроскопія, електрохімічні методи та газового гідрування для вивчення властивостей, для дослідження кристалічних структур сполук рентгеноструктурний аналіз методами порошку та кристалу з залученням програмно-розрахункових комплексів *PowderCell*, *LATCON*, *FullProf 98*, *SHELXS-97*, *Win CSD*, що вказує на *достовірність* одержаних результатів.

У *третьому розділі* наведено результати вивчення фазових рівноваг у дев'яти потрійних системах {La,Tb,Dy,Nd,Y,Ce,Eu}–Li–{Si,Ge,Sn}, побудові ізотермічних перерізів при 400 С, визначення меж існування твердих розчинів на основі бінарних і тернарних сполук, вивчення кристалічної структури виявлених тернарних сполук та зразків твердих розчинів на їх основі.

У *четвертому розділі* представлено результати дослідження фізико-хімічної взаємодії у чотирьохкомпонентних системах РЗМ–Li–{Co,Ni,Cu,Zn}–{Si,Ge,Sn} (La,Sm,Tm,Pr,Tb,Dy,Nd,Ho,Eu)–Li–{Si,Ge,Sn}, встановлення формування складних бінарних, тернарних, тетрарних сполук та твердих розчинів, вивчення їх кристалічної структури.

П'ятий розділ присвячений проведенню кристалохімічного аналізу складних сполук різних структурних типів. Уточнення кристалічних структур вже відомих сполук та встановлення кристалохімічних параметрів нових сполук проводились у поєднання методів порошку та монокристалу. З кристалохімічних позицій розглянуто механізми формування твердих розчинів.

У *шостому розділі* представлено результати дослідження фізико-хімічних властивостей складних інтерметалідів (газове гідрування, корозійна, термічна стійкість, вольт-амперні характеристики, потенціо-кінетичні поляризаційні криві), обґрунтовано можливість використання їх в якості потенційних

гідрогенсорбційних і високо енергоємних електродних матеріалів для металогідридних та літій-іонних акумуляторів.

У *сьомому розділі* наведено обговорення результатів експерименту, дано порівняння досліджених багатокомпонентних систем між собою та із спорідненими, розглянуто закономірності кристалічної та електронної структури складних інтерметалідів, встановлено зміну типу хімічного зв'язку. Кристалохімічний аналіз та обчислення електронних структур показали, що у більшості інтерметалідів, окрім основного металічного зв'язку, є частка інших зв'язків, зокрема ковалентного або іонного. Дисертантом запропоновано систематизацію досліджуваних складних інтерметалідів із урахуванням іонізації атомів металу – структур з одноатомних катіонів/аніонів, структур з полікатіонів/поліаніонів, які можуть утворювати шари, плоскі сітки (2D), гофровані та об'ємні сітки (3D).

Наукова новизна і достовірність результатів дисертаційної роботи Стецьків А.О. обґрунтовані чисельними експериментальними даними, одержаними за допомогою сучасних фізико-хімічних, кристалохімічних методів. Серед основних результатів роботи, які визначають її *новизну*, можна відмітити:

- Вперше вивчено характер фізико-хімічної взаємодії в дев'яти потрійних систем $\{La, Tb, Dy\}$ -Li-Si, $\{La, Nd\}$ -Li-Ge, $\{Y, Ce, Eu, Tb\}$ -Li-Sn, побудовані відповідні ізотермічні перерізи при температурі 400 °С.
- Уперше досліджено взаємодію в чотирьохкомпонентних системах в областях із великим вмістом *p*-елемента $\{La, Sm\}$ -Li-Co-Si, Tm-Li-Co-Sn, La-Li-Ni-Si, $\{La, Pr, Nd\}$ -Li-Ni-Ge, $\{La, Tb, Dy, Ho, Er, Tm\}$ -Li-Ni-Sn, побудовані частини фазових діаграм при температурі 400 °С, встановлені межі існування твердих розчинів та механізми їх формування на основі складних проміжних інтерметалічних сполук. Ґрунтовний аналіз взаємодії показав, що збільшення кількості компонентів у системах не супроводжується зростанням утворення проміжних інтерметалічних сполук, натомість стає більш характерним явищем утворення твердих розчинів.
- У досліджуваних системах і споріднених до них підтверджено існування 93 сполук, уточнено кристалічні структури для 65 фаз.
- Уперше на основі кристалохімічних досліджень 131 сполуки встановлено кристалічну структуру для 122 з них, що дало можливість розшифрувати та описати 5 нових структурних типів інтерметалічних сполук.
- Вивчення фізико-хімічних властивостей інтерметалічних сполук (гідрогенсорбційна ємність, розрядна ємність, оборотність процесу літіювання/делітіювання, корозійна та термічна стійкість, вольт-амперні характеристики) дало можливість встановити взаємозв'язок «склад – структура – властивість», що слугує теоретичною основою прогнозування та пошуку нових сполук для їх практичного використання в якості потенційних гідрогенсорбційних і високо енергоємних електродних матеріалів.

- На основі кристалохімічних даних, результатів електронної мікроскопії визначено тип хімічного зв'язку в складних інтерметалідах. Показано, що більшість досліджуваних інтерметалідів характеризується змішаним типом хімічного зв'язку – окрім основного металічного зв'язку присутня частка інших типів зв'язків, зокрема ковалентного або іонного.
- Уперше запропоновано систематизацію на основі концепції електронної локалізації інтерметалідів, які утворюються у досліджених системах, та їх поділ на сполуки із структурою з одноатомними катіонами/аніонами, з багатоатомними полікатіонами/поліаніонами, з шаруватими 2D та 3D полікатіонами/поліаніонами.

Висновки здобувача щодо *практичної значимості* виконаних досліджень є обґрунтованими. Одержані результати щодо вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії в системах РЗМ-{Li, Na, K}-{Co, Ni, Cu, Zn}-{Si, Ge, Sn}, синтезу нових інтерметалічних сполук та твердих розчинів на їх основі, вивчення кристалічних структур розширюють фундаментальні знання в галузі неорганічної хімії про особливості взаємодії компонентів в системах з лужними, рідкісноземельними, перехідними металами та *p*-елементами IV групи і слугують науковою основою для пошуку перспективних матеріалів з прогнозованими властивостями для потреб електронної техніки. Наведений у роботі аналіз фазових рівноваг у досліджуваних багатокомпонентних системах та зміни кристалохімічних параметрів проміжних складних сполук дає можливість прогнозувати характер фізико-хімічної взаємодії в багатьох інших споріднених системах, а також може бути використаний в якості довідникового матеріалу спеціалістами в галузі неорганічного матеріалознавства. Запропонована систематика на основі зміни типу хімічного зв'язку може бути застосована при вивченні інших типів інтерметалічних сполук за участю лужних та рідкісноземельних металів. Результати вивчення фізико-хімічних властивостей нових літійвмісних інтерметалічних сполук переконливо засвідчують високу потенційну можливість їх практичного використання в якості гідрогенсорбційних матеріалів та високоенергоємних електродів для металогідридних та літій-іонних джерел струму. Кристалохімічні параметри та дифракційні масиви деяких досліджуваних інтерметалічних сполук поповнили міжнародні бази даних ICSD та ICDD.

Фундаментальність та практична значимість одержаних результатів підтверджується великою кількістю наукових публікацій автора – за матеріалами дисертації опубліковано 52 наукові праці, з них 25 статей (11 у іноземних наукових журналах, які входять до наукометричних баз даних, 14 у провідних вітчизняних фахових журналах) та 27 тез і матеріалів конференцій, що повністю відповідає вимогам МОН України. *Зміст автореферату* достатньо повно охоплює основні положення та результати дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота написана логічно, інтерпретація експериментальних досліджень проведена на високому науковому рівні; її оформлення відповідає існуючим вимогам.

Проте до змісту дисертаційної роботи Стецьків А.О. є певні зауваження, а саме:

1. У літературному огляді представлені відомості щодо характеру взаємодії у подвійних системах {Na,K,Rb,Cs}-Si є зайвими, так як дані системи не використовувались для побудови діаграм стану три- та чотирьохкомпонентних систем та аналізу фізико-хімічної взаємодії при обговоренні результатів. Їх наведення було доцільним, якщо був би проведений порівняльний аналіз взаємодії в системах A^I-B^{IV} , що дало би змогу обґрунтувати вибір Li в якості основного елемента. Проте характеристика взаємодії у системах за участю РЗМ {Dy,Y,Eu,Ho,Sm}- B^{IV} , а також систем {Ni,Co}- B^{IV} відсутня, хоч вони є базовими для три- та чотирьохкомпонентних систем (наприклад Eu-Li-Sn, Sm-Li-Co-Si).

2. Дещо дискусійним у дисертаційній роботі є представлення складів сполук у вигляді, наприклад: бінарних $GdSn_{2.75}$ (стор.53), тернарних $GdCo_{0.44}Ge_2$ (стор.70), $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$ (стор. 146), тетрарних $Ho_6Li_xCo_{31-x}Si_{18}$ (при $x=0.54$) (стор.191) та інших. Хімічна сполука характеризується сталим цілочисельним співвідношенням атомів елементів у формулі. Нецілочисельні значення атомів можна використовувати (що в більшості випадків і використовував автор) для позначення кристалохімічного складу сполуки, представлення складу фази твердого розчину ($LaLi_{0.2}Ni_{0.8}Ge_2$, стор.146), меж існування твердих розчинів на основі певної сполуки ($LaLi_{1-x}Ni_xGe_2$, де $x=0-0.33$, стор.149), а також сполук змінного складу. Так, наприклад, формулу сполуки $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$ необхідно представити як La_2NiGe_3 . Також на стор.47-48 (рис.1.21) представлено сполуки $TbGe_2$, $TbGe_{2-x}$, $TbGe_{2-y}$, які більш коректно слід записати як $TbGe_2$, $Tb_{10}Ge_{17}$ (вміст Tb 37 ат.%), Tb_2Ge_3 (вміст Tb 40 ат.%).

3. Стосовно вивчення фазових рівноваг у системі Li-Y-Sn,Sb. Дисертант стверджує, що у потрійній системі (рис.3.9, стор.129-131) утворюються тернарні сполуки $LiYSn_2$, $LiYSn$, LiY_4Sn_4 , а також твердий розчин включення на основі бінарної фази Y_5Sn_3 . Автор не вказує на існування тернарної сполуки LiY_5Sn_3 (інтерпретується як крайній сплав граничного твердого розчину на основі), яка з бінарним Y_5Sn_3 утворює необмежений ряд твердих розчинів.

4. Аналіз взаємодії в чотирьохкомпонентних системах Li-R-Co-{Si,Sn} був би більш повним, якщо б автор звернув увагу на відсутність тернарної сполуки $TmCoSi_2$ (хоча області твердих розчинів бінарної $TmSi_2$ та тернарної $LiTmSi_2$ сполук спрямовані у бік цієї сполуки, стор.141, рис.4.5) та існування сполук такого ж складу $RCoSi_2$ ($RNiSn_2$) у всіх інших потрійних системах.

5. Дещо викликає сумнів встановлення граничних складів твердих розчинів $LaLi_{1-x}Co_xSi_2$ (стор.137, рис.4.2б), $SmLi_{1-x}Co_xSi_2$ (стор.140, рис.4.4б), $LaLi_{1-x}Ni_xGe_2$ (стор.147, рис.4.12в), $LaLi_xNi_{1-x}Sn_2$, $LaLi_{1-x}Ni_xSn_2$ (стор.149, рис.4.14), $PrLi_xNi_{1-x}Ge_2$, $PrLi_{1-x}Ni_xGe_2$, $Pr_2Li_{1-x}Ni_xGe_6$ (стор.152, рис.4.16) за зміною об'єму елементарних комірок. Незначне відхилення від лінійності спостерігається протягом всього досліджуваного концентраційного інтервалу. Було коректним

вказати, що крайні сплави (за зміною X) є двохфазними, а значення параметрів комірок наведено для основної фази в ньому.

6. У роботі зустрічаються певні неточності. На діаграмі стану подвійної системи La–Si (рис.1.12, стор.34) наведено сполуки LaSi_2 та LaSi_{2-x} , хоча вона представлена як фаза з широкою областю гомогенності. На ізотермічному перерізі потрійної системи Li–La–Si сплав $\text{La}_{35}\text{Li}_{10}\text{Si}_{55}$ не потрапляє у трифазну область τ_4 – LaSi_2 – LaSi , розташування складу сполуки « $\text{LaLi}_{0.35}\text{Si}_{1.65}$ » не відповідає концентраціям елементарних компонентів – дещо завищена за вмістом Si (рис.3.1 стор.122). При характеристиці фазових рівноваг у системі Li–Ge вказується, що «В системі існує дві евтектики: при вмісті 50 % (ат) Ge і температурі $528 \pm 10^\circ\text{C}$ та на стороні Li з температурою, близькою до точки плавлення Li» (стор.21). Більш точним є вираз – вироджена евтектика. Невдалий вираз «У подальшому формули сполук ... були уточнені і трансформувалися в ...» (стор.27). Як формули можуть «трансформуватися»?

Вказані зауваження не стосуються основних положень та експериментальних результатів дисертаційної роботи Стецьків А.О. і не знижують її наукової цінності. Значний об'єм експериментальних досліджень, одержані вагомі результати та їх інтерпретація, які пройшли належну апробацію на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях, дозволяє вважати дисертаційну роботу **закінченим науковим дослідженням**.

Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота Стецьків Андрія Остаповича «Структурна хімія силіцидів, германідів та станідів лужних металів та рідкісноземельних металів» за науковим рівнем, актуальністю, новизною одержаних результатів та їх інтерпретацією, фундаментальною та практичною значимістю, ґрунтовністю висновків повністю відповідає вимогам Порядку присудження наукових ступенів, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 07.03.2007 р. №423, що ставляться до докторських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

24.05.2017 року

Офіційний опонент:
Заслужений діяч науки і техніки України,
доктор хімічних наук, професор,
завідувач кафедри неорганічної хімії УжНУ

Барчій І.Є.

Підпис доктор хімічних наук, професора Барчій І.Є. засвідчую:

Вчений секретар ДВНЗ
«Ужгородський національний університет»



Мельник О.О.