

ВІДГУК

на дисертаційну роботу **Стецьківа Андрія Остаповича** «Структурна хімія силіцидів, германідів та станідів лужних та рідкісноземельних металів», що подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертаційна робота **Стецьківа Андрія Остаповича** присвячена вивченню кристалохімічних особливостей силіцидів, германідів та станідів лужних та рідкісноземельних металів.

Актуальність теми дисертації. Безперервний розвиток людства приводить до постійного зростання енергоспоживання. Все це потребує пошуку, розробки і вдосконалення матеріалів для енергозберігаючих та енергоперетворюючих систем. Рідкісноземельні метали знайшли широке застосування в сучасній техніці. Матеріали на їх основі є перспективними для енергетики, металургії, приладобудування, електроніки, авіабудування. Матеріали на основі літію використовуються при конструюванні анодів хімічних джерел струму. Сплави на основі літію є перспективними матеріалами для авіації та космонавтики. Сплави натрію знайшли широке застосування в сучасній науці і техніці. Сплави на основі перехідних металів знайшли застосування в техніці як конструкційні матеріали. Si і Ge відомі своїми напівпровідниковими властивостями, що зумовлює їхнє застосування в мікроелектроніці. Все це дозволяє стверджувати, що виконана дисертаційна робота є надзвичайно актуальною.

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

Наукова новизна отриманих результатів. Дисертантом вперше побудовано ізотермічні перерізи при 400 °С діаграм стану потрійних систем {La, Tb, Dy}-Li-Si, {La, Nd}-Li-Ge, {Y, Ce, Eu, Tb}-Li-Sn та частково почетвірних систем {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. У досліджених системах отримано 131 сполуку, для 122 з яких встановлено кристалічну структуру. Описано 5 нових структурних типів інтерметалічних сполук. Проведено кристалохімічний аналіз досліджених сполук. Систематизовано сполуки, виходячи з концепції електронної локалізації як причини утворення хімічного зв'язку. Показано, що у більшості отриманих сполук разом з

металічним присуття частка ковалентного чи іонного зв'язків. Встановлено, що іонізація атомів призводить до утворення структур з одноатомними та багатоатомними полікатіонами/поліаніонами, з шаруватими 2D та 3D полікатіонами/поліаніонами. Виявлено, що збільшення кількості компонентів у системі не призводить до збільшення числа інтерметалічних сполук. Для окремих сполук вивчено фізико-хімічні властивості.

Практичне і теоретичне значення роботи. Результати дослідження розширюють фундаментальні знання в галузі неорганічної хімії про особливості взаємодії компонентів в системах з лужними, рідкісноземельними, перехідними металами та р-елементами IV групи, а також дозволяють передбачити склад і структуру сполук у споріднених системах і спрогнозувати їх властивості. Результати дослідження фізико-хімічних властивостей отриманих матеріалів будуть корисними при розробці нових гідрогенсорбційних та електродних матеріалів. Отримані результати можуть бути використані як довідковий матеріал для неорганічної хімії, матеріалознавства та кристалохімії.

Структура дисертаційної роботи, відповідність між змістом дисертації, автореферату та публікацій. Дисертація складається зі вступу, літературного огляду, методики експериментального дослідження, чотирьох розділів викладу результатів дослідження, обговорення результатів дослідження, висновків, переліку використаних літературних джерел і додатку. Дисертація викладена на 435 сторінках, з яких 310 сторінок основного тексту. Робота також містить 132 таблиці та 175 рисунків. Список використаних літературних джерел налічує 871 найменування. Текст дисертації добре вчитаний і практично позбавлений описок. Основні результати роботи викладені у 52 публікаціях, з яких 25 статей у наукових фахових вітчизняних та іноземних виданнях. Публікації повністю відображають основні результати роботи. Зміст автореферату в повній мірі відображає основні положення дисертаційної роботи.

У *першому розділі* автором проведено детальний літературний огляд подвійних, потрійних і почетвірних систем, що входять до складу систем РЗМ–{Li, Na, K}–{Co, Ni, Cu, Zn}–{Si, Ge, Sn} (РЗМ – рідкісноземельний метал). Для більшості подвійних систем побудовано діаграми стану та вивчено кристалічну структуру сполук. Потрійні системи вивчались переважно на існування сполук окремих складів. Діаграми стану вивчені лише для декількох систем. Чотирьохкомпонентні системи вивчались лише на предмет існування фаз окремих складів. Аналіз літературних даних дозволив дисертанту сформулювати мету і завдання власного дослідження.

Другий розділ повністю присвячено опису використаних методик експериментальних досліджень. Для синтезу зразків використовували електродугову плавку та індукційну плавку у танталових контейнерах. Для вивчення фазових рівноваг використано рентгенофазовий та мікроструктурний аналізи. Для визначення кристалічної структури сполук використано рентгенівські методи монокристалу та порошку. Якісний та кількісний склад

зразків підтверджено за допомогою локального рентгеноспектрального аналізу. Для визначення густини зразків використано волюметричне дослідження. Вміст літію у зразках визначено методом полуменевої фотометрії. Абсорбція та десорбція водню у матеріалах досліджена за допомогою методу Сівертса. Для окремих матеріалів вивчено термічну і корозійну стійкість за допомогою термічного аналізу, термогравіметрії та диференційної скануючої калориметрії. Для окремих сплавів проведено літіювання з метою дослідження їх в якості електродних матеріалів у літій-іонних джерелах струму.

У *третьому розділі* наведено результати вивчення фазових рівноваг дев'яти потрійних систем {La, Tb, Dy}–Li–Si, {La, Nd}–Li–Ge, {Y, Ce, Eu, Tb}–Li–Si. Тернарні сполуки цих систем використано як вихідні компоненти для синтезу тетрарних фаз заміщенням Li *d*-металами (Co, Ni, Cu, Zn). Аналогічні натрій- і калійвмісні системи досліджувались при невеликому вмісті лужного металу. Більшість потрійних сполук мають точковий склад. Також існують тверді розчини включення на основі бінарних фаз R_5M_3 ($M = \text{Ge, Sn}$).

Четвертий розділ присвячено результатам вивчення частини фазових рівноваг тринадцяти почвірних систем {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. Для літійвмісних систем характерно як утворення окремих тетрарних фаз, так і твердих розчинів, у яких атоми Li заміщають атоми перехідних металів. Для натрійвмісних систем характерно заміщення атомами Na атомів рідкісноземельних елементів.

У *п'ятому розділі* наведено результати дослідження кристалічної структури тернарних і тетрарних сполук, а також проведено їх кристалохімічний аналіз. Вивчено кристалічну структуру 122 тернарних і тетрарних сполук. Вони кристалізуються в 23 структурних типах, 5 з яких описано дисертантом вперше.

Шостий розділ присвячений дослідженню окремих сплавів на предмет створення гідрогенсорбційних матеріалів та електродних матеріалів для металгідридних та літій-іонних акумуляторів. Основна увага приділена модифікації матеріалів на основі LaM_5 (структурний тип CaCu_5). Деякі електроди з отриманих матеріалів мають добру цикльованість та високу розрядну ємність.

У *сьомому розділі* здійснено порівняльний аналіз досліджених систем між собою та із спорідненими системами. Показано, що у більшості інтерметалідів, крім металічного типу зв'язку, є частка ковалентного та іонного зв'язків. Наявність лужного металу посилює часткову іонізацію атомів, яка приводить до утворення одноатомних катіонів/аніонів та полікатіонів/поліаніонів.

Висновки охоплюють добре обгрунтовані 11 положень і, в основному, висвітлюють усі аспекти дисертаційної роботи.

В *додатку* наведено кристалографічні характеристики відомих з літератури тернарних сполук, які входять до складу описаних в розділі 1 (огляд літератури) потрійних систем.

Узагальнюючи, можна сказати, що **Стецьків А.О.** виконав велику наукову роботу, позбавлену суттєвих недоліків. Але, як до кожної роботи такого типу, до неї можна зробити ряд зауважень, серед яких хотілося б відмітити наступні:

1. Для твердих розчинів включення складу $R_5Li_xM_3$ ($M = Ge, Sn$) при $x = 0$ (бінарна фаза) існує структурний тип Mn_5Si_3 , при $x > 0$ реалізується структурний тип Hf_5CuSn_3 . В той же час дисертант в розділі 3 вказує на приналежність структури твердих розчинів включення складу $R_5Li_xM_3$ ($M = Ge, Sn$) тільки до структурного типу Hf_5CuSn_3 .
2. Для багатьох досліджених сполук відсутні таблиці з міжатомними віддалями (розділ 5).
3. На рисунках з координаційними многогранниками атомів (розділ 5) відсутні підписи для многогранників.
4. Для окремих сполук наведений склад сполуки не узгоджується з розрахованим складом (таблиці 5.8, 5.21, 5.28, 5.34, 5.43, 5.45).
5. В одних випадках дисертант використовує термін «ромбічна симетрія», в інших випадках – «орторомбічна симетрія».
6. Для сполук, структура яких визначена методом порошку, доцільно також вказувати фактор R_I (чи R_B).
7. В таблиці 5.55 для положень атомів Eu_2 , Yb_2 і Na не правильно вказано ПСТ. В таблицях 5.47 і 5.63 відсутні позначення ПСТ.
8. Методики експериментальних досліджень описані в розділі 2. В розділі 5 при описі кристалічної структури сполук не потрібно повторно наводити процес отримання зразків і дослідження структури.

Однак вказані зауваження не є значними і не знижують високої наукової цінності дисертаційної роботи **Стецьківа Андрія Остаповича**. Загалом аналіз змісту дисертаційної роботи, її автореферату та друкованих робіт автора за темою дисертації вказує на високу достовірність викладених експериментальних даних і новизну теоретичного обґрунтування, що мають фундаментальне значення для хімії взагалі і хімії інтерметалічних сполук на основі лужних металів та РЗМ зокрема. Матеріали дисертаційної роботи широко апробовані та опубліковані в достатній кількості наукових статей в престижних міжнародних журналах, що також свідчить про високий науковий рівень отриманих при виконанні дисертації експериментальних результатів. Слід вказати, що значна частина експериментальних досліджень виконана автором в Інституті хімії, охорони навколишнього середовища та біотехнології Академії Яна Длугоша (м. Ченстохова, Польща) з використанням сучасного обладнання, що вказує на високу достовірність отриманих результатів і свідчить про надзвичайну наукову активність автора дисертаційної роботи. Дисертаційна робота є завершеним науковим дослідженням у галузі неорганічної хімії. Вона вирішує комплексну наукову проблему неорганічної хімії – проблему кристалохімічної систематики інтерметалідів силіцидів, германідів та станідів лужних та рідкісноземельних металів.

Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота «Структурна хімія силіцидів, германідів та станідів лужних та рідкісноземельних металів» за об'ємом, актуальністю, достовірністю та інтерпретацією отриманих результатів відповідає вимогам Порядку про присудження наукових ступенів і вимогам МОН України до докторських дисертацій, а її автор, **Стецьків Андрій Остапович**, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

25 травня 2017 року

Офіційний опонент,
доктор хімічних наук, професор,
завідувач кафедри екології та охорони
навколишнього середовища
Східноєвропейського національного
університету імені Лесі Українки

Гулай Л.Д.

