

## 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

Дисертаційна робота **СТЕЦЬКІВА Андрія Остаповича** присвячена встановленню основних фізико-хімічних закономірностей взаємодії лужних металів із силіцидами, германідами та станідами рідкісноземельних металів у потрійних та почетвірних системах на основі результатів власних досліджень і літературних даних, визначенню кристалічної структури отриманих інтерметалідів, розробці основних положень кристалохімії інтерметалідів на основі лужних металів та вивченню їх електрохімічних властивостей з метою створення нових перспективних неорганічних матеріалів. Оскільки лужні та рідкісноземельні метали і сплави на їх основі завдяки своїм унікальним властивостям знаходять достатньо широке застосування в енергетиці, металургії, приладобудуванні, авіабудуванні, атомній техніці, хімічній промисловості, радіоелектроніці та медицині, то актуальність дисертаційного дослідження не викликає жодних сумнівів.

У першому розділі автором проаналізовано літературні дані по подвійних і потрійних системах, що входять до складу почетвірних систем  $R3M-\{Li, Na, K\}-\{Co, Ni, Cu, Zn\}-\{Si, Ge, Sn\}$ , а також наявні дані по вказаних почетвірних системах. Такий аналіз дозволив зробити ряд цікавих висновків, які стали базовими при формулюванні мети і завдання дисертаційної роботи. Другий розділ присвячено висвітленню методів експериментального дослідження та характеристиці вихідних речовин, що використовувались при виконанні дисертаційної роботи.

Отримані експериментальні результати з фізико-хімічного дослідження фазових рівноваг при 400°C в дев'яти потрійних системах  $\{La, Tb, Dy\}-Li-Si$ ,  $\{La, Nd\}-Li-Ge$  та  $\{Y, Ce, Eu, Tb\}-Li-Sn$ , тернарні сполуки яких рекомендовано використовувати як вихідні компоненти для синтезу тетрарних фаз шляхом заміщення Li атомами Co, Ni, Cu або Zn, викладені в третьому розділі. При переході до натрій- та калійвмісних потрійних систем встановлено значне збільшення хімічної активності сплавів, тому для них досліджено лише окремі зразки з невеликим вмістом лужного металу. Вперше встановлено існування 19 інтерметалідів у тернарних системах  $R-Na-\{Si, Ge, Sn\}$ .

У четвертому розділі наведено результати експериментальних досліджень частин діаграм фазових рівноваг при 400°C тринадцяти почетвірних систем  $\{La, Sm\}-Li-Co-Si$ ,  $Tm-Li-Co-Sn$ ,  $La-Li-Ni-Si$ ,  $\{La, Pr, Nd\}-Li-Ni-Ge$  та  $\{La, Tb, Dy, Ho, Er, Tm\}-Li-Ni-Sn$ .

Обґрунтовано, чому збільшення кількості компонентів в системах не призводить до збільшення числа інтерметалідних сполук, а більш характерним стає явище утворення твердих розчинів. Введення Li до потрійних систем РЗМ–{Co, Ni, Cu, Zn}–{Si, Ge, Sn} призводить як до утворення окремих тетраарних сполук, так і твердих розчинів на основі тернарних фаз, а у випадку Na і K спостерігається заміщення ними рідкісноземельних елементів, оскільки вирішальним чинником для цих фаз є розмірний фактор.

В п'ятому розділі наведено результати дослідження кристалічних структур синтезованих автором тернарних і тетраарних сполук, а також проведено їх аналіз. Автором синтезовано 131 тернарну сполуку і повністю визначено кристалічну структуру для 122 інтерметалідів, які кристалізуються в 23 відомих структурних типах, а також розшифровано і описано п'ять нових структурних типів. У досліджених та споріднених до них системах підтверджено існування 93 бінарних та тернарних сполук, причому для 65 з них уточнено параметри кристалічних ґраток при різних температурах.

Шостий розділ містить результати дослідження окремих синтезованих сплавів, які вивчалися на предмет створення на їх основі гідрогенсорбційних матеріалів, а також високоенергоємних електродних матеріалів для металогідридних та літій-іонних акумуляторів. На основі експериментальних електрохімічних досліджень з'ясовано, що заміщуючи атоми перехідного металу лужним металом та *p*-елементом можна зменшити рівноважний тиск та збільшити вміст водню в гідридній фазі на 11 % у порівнянні до вихідної фази LaNi<sub>5</sub>. Показано, що сплави на основі LaCo<sub>5</sub> мають дещо менші значення гідрогенсорбційної ємності. Встановлено, що деякі електроди з приготовлених сплавів показують добру цикльованість і високу розрядну ємність. Зокрема, для електродів літій-легованих чотирикомпонентних сплавів LaCo<sub>4.6</sub>(Al/Li)<sub>0.4</sub> і LaNi<sub>4.6</sub>(Al/Li)<sub>0.4</sub> розрядна ємність збільшилася до 25 % у порівнянні з потужністю електродів з бінарних сплавів LaCo<sub>5</sub> і LaNi<sub>5</sub>. Вказані чотирикомпонентні сплави запропоновано використовувати як анодні матеріали для високоенергоємних металогідридних джерел струму.

У сьомому розділі приведено порівняння досліджених систем між собою та із спорідненими. У цьому ж розділі розглянуто також закономірності кристалічної та електронної структури синтезованих інтерметалідів. Автором систематизовано інтерметаліди, базуючись на концепції електронної локалізації як причини утворення хімічного зв'язку. На основі кристалохімічного аналізу та даних з обчислення електронної структури вперше встановлено, що у більшості синтезованих багатокомпонентних інтерметалідів, окрім основного металічного зв'язку, є деяка частка інших зв'язків, зокрема ковалентного або іонного. Наявність лужних металів в інтерметалідах підсилює часткову

іонізацію атомів, тому, окрім металічного, збільшується частка іонного зв'язку. У випадку сполук з великим вмістом *p*-елементів додатковою є ковалентна взаємодія. Збільшення числа компонентів у системах, як правило, призводить до посилення додаткових взаємодій.

Одержані в дисертаційній роботі результати мають не лише чисто фундаментальне, але й прикладне значення, оскільки розширюють фундаментальну інформацію про особливості взаємодії компонентів в системах з лужними, рідкісноземельними і перехідними металами та *p*-елементами IV групи. Систематичний аналіз діаграм стану та структурних типів сполук у досліджених системах дає можливість передбачати склади і структуру сполук у споріднених системах, які ще не досліджувалися, і прогнозувати їх основні властивості. Отримані автором експериментальні результати корисні для розробки нових гідрогенсорбційних матеріалів, а також високоенергоємних електродних матеріалів для металогідридних та літій-іонних джерел струму. Необхідно також відзначити, що результати дисертаційного дослідження є цінним довідниковим матеріалом для спеціалістів в галузі неорганічної хімії, матеріалознавства та кристалохімії.

Узагальнюючи, можна сказати, що **СТЕЦЬКІВИМ А.О.** виконана велика наукова робота, яка позбавлена суттєвих недоліків, але як і до кожної роботи такого типу, до неї

можливо додати деякі зауваження, серед яких хотілося б відмітити наступні:



