

## **РІШЕННЯ ЩОДО ПРИСУДЖЕННЯ НАУКОВОГО СТУПЕНЯ ДОКТОРА НАУК**

Спеціалізована вчена рада Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України (м. Львів) прийняла рішення щодо присудження наукового ступеня доктора хімічних наук Стецьківу Андрію Остаповичу на підставі прилюдного захисту дисертації «Структурна хімія силіцидів, германідів та станідів лужних та рідкісноземельних металів» у вигляді рукопису за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія 15 червня 2017 року, протокол № 4/3.

Стецьків Андрій Остапович 1969 року народження, громадянин України, освіта вища; закінчив у 1993 році Львівський національний університет імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за спеціальністю «Хімія». Кандидат хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія з 1999 року, доцент кафедри хімії фармацевтичного факультету Івано-Франківського національного медичного університету з 2002 року.

Працює на посаді завідувача кафедри хімії фармацевтичного факультету Івано-Франківського національного медичного університету Міністерства охорони здоров'я України з серпня 2011 р. до теперішнього часу.

Дисертація виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України (м. Львів).

Здобувач має 52 опубліковані праці за темою дисертації, з них 9 праць написано без співавторів, 0 монографій, 25 статей в наукових фахових виданнях, 0 авторських свідоцтв на винаходи, в тому числі:

1. Stetskiv A.  $Tm_{2.22}Co_6Sn_{20}$  and  $TmLi_2Co_6Sn_{20}$  stannides as disordered derivatives of the  $Cr_{23}C_6$  structure type / A. Stetskiv, B. Rozdzynska-Kielbik, V. Pavlyuk // *Acta Crystallographica*. – 2013. – C69. – P.683-688.
2. Stetskiv A. The  $Ce_2Li_{0.39}Ni_{1.61}Si_2$  structure as a new derivative of the  $AlB_2$  family. / A. Stetskiv, B. Rozdzynska-Kielbik, V. Pavlyuk. // *Acta Crystallographica*. – 2014. – C70. – P. 622-626.
3. Stetskiv A. The structural and thermal stability, electrochemical hydrogenation and corrosion behavior of  $LaT_{5-x}M_x$  (T = Co, Ni and M =Al, Ge, Li) phases / A. Stetskiv, B. Rożdżyńska-Kielbik, G. Kowalczyk, W. Prochwicz, P. Siemion, V. Pavlyuk // *Solid State Sciences*. – 2014. – Vol. 38. – P. 35-41.

4. Stetskiv A. Grown from lithium flux, the  $\text{ErCo}_5\text{Si}_{3.17}$  silicide is a combination of disordered derivatives of the  $\text{UCo}_5\text{Si}_3$  and  $\text{Yb}_6\text{Co}_{30}\text{P}_{19}$  structure types / A. Stetskiv, B. Rozdzyńska-Kielbik, R. Misztal, V. Pavlyuk // Acta Crystallographica. – 2015. – C71. – P.506-510.

**Офіційні опоненти:**

**Барчій Ігор Євгенович** – доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету, м. Ужгород, *дав позитивний відгук із зауваженнями:*

1. У літературному огляді представлені відомості щодо характеру взаємодії у подвійних системах  $\{\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}\} - \text{Si}$  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  $\text{A}^{\text{I}}-\text{B}^{\text{IV}}$ , що дало би змогу обґрунтувати вибір Li в якості основного елемента. Проте, характеристика взаємодії у системах за участю РЗМ  $\{\text{Dy}, \text{Y}, \text{Eu}, \text{Ho}, \text{Sm}\} - \text{B}^{\text{IV}}$ , а також систем  $\{\text{Ni}, \text{Co}\} - \text{B}^{\text{IV}}$  відсутня, хоч вони є базовими для три- та чотирьохкомпонентних систем (наприклад  $\text{Eu}-\text{Li}-\text{Sn}$ ,  $\text{Sm}-\text{Li}-\text{Co}-\text{Si}$ ).

2. Дещо дискусійним у дисертаційній роботі є представлення складів сполук у вигляді, наприклад: бінарних  $\text{GdSn}_{2.75}$  (стор. 53), тернарних  $\text{GdCo}_{0.44}\text{Ge}_2$  (стор. 70),  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$  (стор. 146), тетрарних  $\text{Ho}_6\text{Li}_x\text{Co}_{31-x}\text{Si}_{18}$  (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 ( $\text{LaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Ge}_2$ , стор. 146), меж існування твердих розчинів на основі певної сполуки ( $\text{LaLi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ge}_2$ , де  $x = 0-0,33$ , стор. 149), а також сполук змінного складу. Так, наприклад, формулу сполуки  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$  необхідно представити як  $\text{La}_2\text{NiGe}_3$ . Також, на стор. 47-48 (рис. 1.21) представлено сполуки  $\text{TbGe}_2$ ,  $\text{TbGe}_{2-x}$ ,  $\text{TbGe}_{2-y}$ , які більш коректно слід записати як  $\text{TbGe}_2$ ,  $\text{Tb}_{10}\text{Ge}_{17}$  (вміст Tb 37 ат. %),  $\text{Tb}_2\text{Ge}_3$  (вміст Tb 40 ат. %).

3. Стосовно вивчення фазових рівноваг у системі  $\text{Li}-\text{Y}-\text{Sn}$ . Дисертант стверджує, що у потрійній системі (рис. 3.9, стор. 129-131) утворюються тернарні сполуки  $\text{LiYSn}_2$ ,  $\text{LiYSn}$ ,  $\text{LiY}_4\text{Sn}_4$ , а також твердий розчин включення на основі бінарної фази  $\text{Y}_5\text{Sn}_3$ . Автор не вказує на існування тернарної сполуки  $\text{LiY}_5\text{Sn}_3$  (інтерпретується як крайній сплав граничного твердого розчину на основі), яка з бінарним  $\text{Y}_5\text{Sn}_3$  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 TmCoSn<sub>2</sub> (хоча області твердих розчинів бінарної TmSn<sub>2</sub> та тернарної LiTmSn<sub>2</sub> сполук спрямовані у бік цієї сполуки, стор.141, рис.4.5) та існування сполук такого ж складу RCoSi<sub>2</sub> (RNiSn<sub>2</sub>) у всіх інших потрійних системах.

5. Дещо викликає сумнів встановлення граничних складів твердих розчинів LaLi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> (стор. 137, рис. 4.2б), SmLi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> (стор. 140, рис. 4.4б), LaLi<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ge<sub>2</sub> (стор. 147, рис. 4.12в), LaLi<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Sn<sub>2</sub>, LaLi<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Sn<sub>2</sub> (стор. 149, рис. 4.14), PrLi<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Ge<sub>2</sub>, PrLi<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ge<sub>2</sub>, Pr<sub>2</sub>Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ge<sub>6</sub> (стор. 152, рис. 4.16) за зміною об'єму елементарних комірок. Незначне відхилення від лінійності спостерігається протягом всього досліджуваного концентраційного інтервалу. Було б коректним вказати, що крайні сплави (за зміною x) є двофазними, а значення 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<sub>2</sub> та LaSi<sub>2-x</sub>, хоча вона представлена як фаза з широкою областю гомогенності. На ізотермічному перерізі потрійної системи Li–La–Si сплав La<sub>35</sub>Li<sub>10</sub>Si<sub>55</sub> не потрапляє у трифазну область τ<sub>4</sub> – LaSi<sub>2</sub> – LaSi, розташування складу сполуки LaLi<sub>0,35</sub>Si<sub>1,65</sub> 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±10<sup>0</sup>С 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»?

**Гулай Любомир Дмитрович** – доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія, професор, завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки, м. Луцьк, **дав позитивний відгук із зауваженнями:**

1. Для твердих розчинів включення складу R<sub>5</sub>Li<sub>x</sub>M<sub>3</sub> (M = Ge, Sn) при x = 0 (бінарна фаза) існує структурний тип Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, при x > 0 реалізується структурний тип Hf<sub>5</sub>CuSn<sub>3</sub>. В той же час дисертант в розділі 3 вказує на приналежність структури твердих розчинів включення складу R<sub>5</sub>Li<sub>x</sub>M<sub>3</sub> (M = Ge, Sn) до структурного типу Hf<sub>5</sub>CuSn<sub>3</sub>.

2. Для багатьох досліджених сполук відсутні таблиці з міжатомними віддальми (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.

**Томашик Василь Миколайович** – доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія, професор, вчений секретар, завідувач відділу Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ, *дав позитивний відгук із зауваженнями:*

1. Автором не зовсім коректно сформульовано предмет дослідження, оскільки фазові діаграми не досліджують, а будують на основі проведених фізико-хімічних досліджень взаємодії компонентів конкретної системи.
2. Ізотермічні перерізи потрійних систем в літературному огляді доцільно було розміщувати разом з текстом. Крім того, в літературному огляді в підписах до рисунків, за винятком систем за участю літію, не вказано температури, до яких вони відносяться (в тексті така інформація є).
3. Необхідно зауважити, що до основного тексту дисертації відноситься і список використаних джерел, тому він займає не 310 с., як вказано в дисертації, а 400 с. Додаток до дисертаційної роботи представлено в тексті як розділ 8, хоча в змісті це і не вказано.
4. Для хімічних сполук автором використовується термін "з'єднання", а також по-різному записано формули бінарних сполук в тексті і на рисунках, наприклад, в тексті написано  $NaGe_4$ , а на рисунку  $Ge_4Na$ . Не зрозуміло, як може існувати сполука з від'ємним числом атомів ( $Na_xGe_{136}$  при  $x = -2$ , с. 22).
5. В тексті стверджується (с. 32), що  $CsSn$  утворюється за перитектичною реакцією при  $630\text{ }^\circ\text{C}$ , хоча з рис. 1.11 видно, що ця сполука плавиться конгруентно, а вказана

температура стосується  $\alpha \leftrightarrow \beta$  перетворення даної сполуки. На с. 56 є посилання на табл. 1.22, яка міститься на с.103 і стосується тетрарних, а не тернарних сполук. На с. 242 неправильно вказано одиниці вимірювання ентропії десорбції.

6. Дисертаційна робота написана гарною українською мовою, але текст потрібно було старанніше відредагувати, оскільки в ньому зустрічаються русизми [в якості (по тексту дисертації і автореферату); з-за високої хімічної активності, с.118; так як, с.128)], не зовсім вдалі терміни [многогранник, (по тексту)] та граматичні помилки. В дисертації використовуються і параметр комірки, і параметр решітки, і параметр ґратки. Невдалим також є термін помір, оскільки згідно тлумачного словника української мови – це численне вимирання внаслідок епідемії. Є окремі неточності при оформленні списку використаних джерел.

#### **На дисертацію та автореферат надійшли відгуки:**

Відгук за підписом доктора хімічних наук, професора, академіка НАН України, завідувача відділом хімії твердого тіла Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України Білоуса А.Г. (м. Київ).

***Відгук позитивний, зауважень не містить.***

Відгук за підписами доктора технічних наук, професора кафедри теорії металургійних процесів та хімії, декана металургійного факультету Камкіної Н.В. та кандидата технічних наук, доцента кафедри теорії металургійних процесів та хімії Никифорової Н.А. (Національна металургійна академія України, м. Дніпро).

***Відгук позитивний із наступним зауваженням:***

Як зауваження відзначимо, що в авторефераті не показано, які саме системи вважаються спорідненими, а також немає відомостей про підтвердження можливості передбачення складу та структури таких систем.

Відгук за підписом доктора хімічних наук, професора, завідувача кафедри органічної та біологічної хімії Єзікова Є.І. (Херсонський державний університет).

***Відгук позитивний із наступним зауваженням:***

З тексту автореферату не зрозуміло виникнення перегинів на вольтамперограмних та потенціо-кінетичних поляризаційних кривих в областях 0-0,4 В (рис. 8 (а,б), стор. 16).

Відгук за підписом доктора хімічних наук, професора, завідувача відділу функціональних неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України Зінченка В.Ф. (м. Одеса).

***Відгук позитивний із наступним зауваженням:***

Як недолік можна зазначити, що одержані автором позитивні результати із вивчення електрохімічних властивостей сплавів в якості анодних матеріалів не захищено жодним патентом.

Відгук за підписами доктора хімічних наук, професора, член-кореспондента НАН України, завідувача кафедри неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка Слободяника М.С. та кандидата хімічних наук, наукового співробітника хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка Струтинської Н.Ю.

***Відгук позитивний із наступними зауваженнями:***

1. Не розглядаються причини різної гідрогенсорбційної ємності для досліджених сплавів і залежність її величини від природи і ступеня заміщення атомів перехідного металу, що є досить важливим при пошуці нових ефективних гідрогенсорбційних матеріалів.

2. Як прослідковується вплив природи перехідного металу чи рідкісноземельного елемента на ступінь їх заміщення атомами Літію чи Натрію, відповідно?

Відгук за підписами доктора хімічних наук, професора, професора кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» Переша Є.Ю. та кандидата хімічних наук, доцента кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» доцента Сабова М.Ю.

***Відгук позитивний із наступними зауваженнями:***

1. Дані таблиці 2 наведені занадто малим шрифтом, а окремі рисунки (рис. 1, рис. 9, рис. 12) представлені у малому масштабі, що ускладнює сприйняття результатів представлених в авторефераті.

2. У авторефераті немає чіткого розмежування таких специфічних та однозначних понять як сполука, твердий розчин, фаза. Зокрема, у таблиці 2 у стовбці «сполука» наведено ряд фаз із вмістом одного компонента від нуля до якогось граничного значення, що характерне для твердих розчинів.

Відгук за підписом доктора хімічних наук, професора кафедри біологічної та загальної хімії Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького Федорчука А.О.

***Відгук позитивний із наступним зауваженням:***

Важко зрозуміти вибір складів для уточнень, часто вони достатньо хаотичні, навіть в межах областей гомогенності однакового структурного типу. Надто висока точність як для зразків невідомого складу ( $\text{La}_5\text{Li}_x\text{Ge}_3$  ( $x = 0-0,5$ ),  $\text{Nd}_5\text{Li}_x\text{Ge}_3$  ( $x = 0-0,4$ ),  $\text{Ce}_5\text{Li}_x\text{Sn}_3$  ( $x = 0-0,5$ )... Табл. 1).

Відгук за підписами заслуженого діяча науки і техніки України, лауреата державної премії України з науки і техніки, доктора хімічних наук, професора, завідувача кафедри неорганічної та фізичної хімії Східноєвропейського національного університету ім. Лесі Українки Олексеюка І.Д. та декана хімічного факультету Східноєвропейського національного університету ім. Лесі Українки, кандидата хімічних наук, доцента Парасюка О.В.

***Відгук позитивний із наступним зауваженням:***

Із представлених у авторефераті даних не зрозуміло чому фаза  $\text{TmLi}_2\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$  була представлена як окрема сполука, що кристалізується у новому структурному типі, а не, наприклад твердим розчином на основі  $\text{Tm}_{2,22}\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$ , що кристалізується у такій же просторовій групі.

Відгук за підписами доктора технічних наук, професора, декана хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київського політехнічного університету імені Ігоря Сікорського», заслуженого діяча науки та техніки України Астреліна І.М. та кандидата хімічних наук, доцента кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології КПІ імені Ігоря Сікорського Донцової Т.А.

***Відгук позитивний із наступними зауваженнями:***

1. З автореферату не зрозуміло, навіщо в табл. 1 (стор. 8) було приводити 5 синтезованих сполук, а саме  $\text{TbLi}_5\text{Si}_4$ ,  $\text{TbLi}_3\text{Si}$ ,  $\text{DyLi}_5\text{Si}_4$ ,  $\text{DyLi}_3\text{Si}$ ,  $\text{Dy}_4\text{LiSi}_4$ , якщо не встановлені їх кристалографічні характеристики?

2. Чим пояснюється відношення тетраарних сполук з однаковим набором хімічних елементів, але з різним їх співвідношенням (наприклад,  $\text{LaLiNiGe}$ ), до різних структурних типів (табл. 1, стор. 9)?

**У дискусії взяли участь члени спеціалізованої вченої ради:**

**Д.х.н., проф. Завалій І.Ю.,** доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження і побажання:

Автор будує концепцію цих зв'язків, які є у сполуках і вказує на те, що їх формує. При подальших дослідженнях можна вивчати наскільки ці сполуки є стабільними, скільки можна втілювати Літію. Чому при концентрації Літію, що рівна 1,0, сполука існує, а при перевищенні – розкладається? Це є цікаво і з теоретичної, і з практичної точки зору.

**Д.х.н., проф. Котур Б.Я.,** доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження і побажання:

Я можу тільки подивуватися, що людина, яка не була в докторантурі за 6 років, не працюючи у Львівському університеті, при цьому виконуючи функції і науковця, і організатора в іншому місті, провела таке велике дослідження. Цим, можливо, виправдовуються певні неточності в роботі, які помітили електрохіміки. Ми завжди говоримо, що необхідно помагати один одному. Треба було просто підійти до колег, людей, які читали Вам лекції і попросити консультацію. Ви б її отримали і всі ці додаткові питання сьогодні не прозвучали. Хоча захист проходить із неорганічної хімії, але, Ви є майбутній доктор хімічних наук, а спеціальність будете використовувати лише у випадку опонування різних майбутніх дисертацій.

На мою думку, багато досліджень можна проводити додатково і у Вашій роботі. З кристалохімічної точки зору Ви константували, що рідкісноземельні метали можуть заміщуватися лужними металами і пояснили це розмірним фактором. Але заміна тривалентних елементів на одновалентні приведе до зміни електронної структури. Так само, у іншому випадку ще один одновалентний метал - Літій - заміщає *d*-елементи. Це також змінить електронну структуру зразків. Якщо у Вас будуть свої учні, то можете їм доручити чи самі вивчите ці аспекти, які розширять знання у цій галузі неорганічної хімії. Це дасть вихід на взаємозв'язки склад – структура – властивості, що є дуже цінним для хімії і науки в цілому.

**Д.х.н., проф. Миськів М.Г.,** доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауважень.

**Д.х.н., проф. Лакиза С.М.,** доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження і побажання:

Така робота, що нам представлена, нашою думкою: що із встановлених результатів можна використати для створення конкретних матеріалів? Матеріали можуть бути у вигляді монокристалу, плівки, евтектик. Дані сполуки можна буде використовувати в якості функціональних матеріалів, тому що до конструкційних вони не надаються. Ставиться питання, яким чином плавляться сполуки, отримані дисертантом? Ця інформація є дуже важливою, оскільки монокристали плавляться конгруентно; якщо напиляти плівки, то також необхідно знати з чого складається сполука. Тому, на мою думку, дисертант провів первинну обробку величезної кількості отриманого матеріалу. Надалі потрібно розібратися, як плавляться матеріали, в літературі шукати області застосування.

**Д.х.н., проф. Каличак Я.М.**, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія: без зауважень.

При проведенні таємного голосування виявилось, що із 15 членів спеціалізованої вченої ради, які взяли участь у голосуванні (з них 7 докторів наук за профілем дисертації), проголосували:

- «За» – 15 членів ради,
- «Проти» – немає,
- недійсних бюлетенів – немає.

## **ВИСНОВОК**

*спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка про дисертаційну роботу **Стецьківа Андрія Остаповича «Структурна хімія силіцидів, германідів та станідів лужних та рідкісноземельних металів»**, подану до захисту на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук зі спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія.*

Дисертаційна робота Стецьківа Андрія Остаповича присвячена комплексному дослідженню взаємодії лужних металів із силіцидами, германідами та станідами рідкісноземельних металів у потрійних та четвірних системах, вивченню їх фазового складу та побудові діаграм фазових рівноваг. Особливу увагу звернено на визначення кристалічної структури отриманих інтерметалідів рентгенівськими методами монокристалу і порошку та проведення обчислення електронних структур. Частина роботи присвячена кристалохімічному аналізу і систематиці структурних типів

досліджуваних сполук з метою встановлення взаємозв'язків і спорідненості між ними та раніше відомими, формування загальних правил їх реалізації розробці основних положень кристалохімії інтерметалідів, які містять лужні метали. Важливою частиною дослідження є вивчення електрохімічних властивостей нових сполук з метою створення нових перспективних неорганічних матеріалів. Одержана і систематизована інформація є цінною і може бути використана для прогнозу властивостей сполук споріднених багатокомпонентних металічних систем.

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

#### **Основні наукові результати, які здобувач отримав особисто:**

У роботі вперше:

- Побудовано ізотермічні перерізи при температурі 400 °С дев'яти потрійних систем {La, Tb, Dy}-Li-Si, {La, Nd}-Li-Ge, {Y, Ce, Eu, Tb}-Li-Sn.
- Побудовано частини діаграм фазових рівноваг при температурі 400 °С тринадцяти почотвірних систем 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.
- Підтверджено існування 93 сполук та уточнено кристалічні структури для 65 фаз у досліджених системах і споріднених до них.
- Синтезовано 131 сполуку, для 122 з них встановлено і описано кристалічну структуру.
- Розшифровано і описано 5 нових структурних типів інтерметалічних сполук, а саме: La<sub>2</sub>LiGe<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (просторова група *Cmmm*, символ Пірсона oS18), Tm<sub>2,2</sub>Co<sub>6</sub>Sn<sub>20</sub> (просторова група *Fm-3m*, символ Пірсона cP116-x), TmLi<sub>2</sub>Co<sub>6</sub>Sn<sub>20</sub> (просторова група *Fm-3m*, символ Пірсона cP116), Ce<sub>2</sub>Li<sub>0,39</sub>Ni<sub>1,61</sub>Si<sub>2</sub> (просторова група *P-6m2*, символ Пірсона hP6), La<sub>2</sub>LiAlGe<sub>2</sub> (просторова група *Imm2*, символ Пірсона oI12).
- Вивчено фізико-хімічні властивості окремих сполук (гідрогенсорбційна ємність, розрядна ємність, оборотність процесу літіювання/делітіювання, корозійна та термічна стійкість, стійкість до окиснення на повітрі). Фазу LaNi<sub>4,6</sub>Sn<sub>0,2</sub>Li<sub>0,2</sub> рекомендовано як абсорбуючий матеріал для накопичувачів водню. Фази LaCo<sub>4,6</sub>(Al/Li)<sub>0,4</sub> і LaNi<sub>4,6</sub>(Al/Li)<sub>0,4</sub>

запропоновано для використання як анодні матеріали для високоенергоємних металогідридних джерел струму. Виявлена здатність Літію до втілення у бінарні фази  $Gd_5Sn_3$  та  $Y_5Sn_3$ , а оборотність та висока циклічність цього процесу дозволяє рекомендувати ці сполуки як електродні матеріали для літій-іонних акумуляторів.

- Систематизовано інтерметаліди, які утворюються у досліджених системах, базуючись на концепції електронної локалізації як причини утворення хімічного зв'язку.

- Показано, що у більшості знайдених сполук, окрім основного металічного зв'язку, є деяка частка інших зв'язків, зокрема ковалентного або іонного.

- Встановлено, що іонізація атомів може приводити до утворення структур з одноатомними та з багатоатомними полікатионами/поліаніонами, з шаруватими 2D та 3D полікатионами/поліаніонами.

- Виявлено, що збільшення кількості компонентів у системі не призводить до збільшення числа інтерметалічних сполук, натомість стає більш характерним явищем утворення твердих розчинів та збільшується вклад інших взаємодій (іонних, ковалентних), окрім основного металічного типу зв'язку.

#### **Оцінка достовірності і новизни результатів дисертаційної роботи:**

Достовірність експериментальних досліджень базується на кваліфікованому використанні сучасного обладнання та різноманітних фізико-хімічних методів: рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи методами порошку та монокристалу (дифрактометри HZG-4a, STOE STADI P, URD-6, XCALIBUR), мікроструктурний аналіз (скануючий електронний мікроскоп (СЕМ) з рентгенівським мікроаналізатором PEMMA-102-02 та електронний мікроскоп TESCAN з мікроаналізаторами WDS/EDX), полуменева фотометрія для визначення вмісту Літію у зразках (полуменевий фотометр Carl Zeiss Flapho-4), термічний аналіз і диференційна скануюча калориметрія (система DTA Netzsch 404S), електрохімічні дослідження (станція CH Instruments), дослідження абсорбції і десорбції (прилад IMI-COR).

Обробка даних експерименту проведена за допомогою сучасного комп'ютерного програмного забезпечення, що забезпечує їхню достовірність та надійність. Значна кількість отриманих результатів доповнені чи підтверджені різними методами. Сформульовані у дисертації висновки, зроблені на основі цих результатів, є логічними та науково обґрунтованими. Достовірність отриманих результатів не викликає сумнівів, вони відповідають сучасним теоретичним уявленням в галузях неорганічної хімії, кристалохімії і матеріалознавства. Результати роботи опубліковано у провідних наукових виданнях, а також апробовано на багатьох конференціях різного рівня.

## Теоретичне і практичне значення роботи та рекомендації

### щодо використання:

- Результати дослідження систем РЗМ-{Li, Na, K}-{Co, Ni, Cu, Zn}-{Si, Ge, Sn} розширюють фундаментальні знання в галузі неорганічної хімії про особливості взаємодії компонентів в системах з лужними, рідкісноземельними, перехідними металами та р-елементами IV групи.
- Систематичний аналіз фазових діаграм стану та структурних типів сполук у досліджених системах дозволяє передбачити склади і структуру сполук у споріднених системах, які ще не досліджувалися і спрогнозувати їх властивості.
- Отримані результати дослідження фізико-хімічних властивостей нових сполук будуть корисними при розробці нових гідрогенсорбційних матеріалів, а також високоенергоємних електродних матеріалів для металогідридних та літій-іонних джерел струму.
- Одержані експериментальні дані можуть застосовуватися як довідковий матеріал у галузях неорганічної хімії, матеріалознавства та кристалохімії.
- Кристалографічні характеристики окремих сполук включено в бази даних Pearson's Crystal Data та Inorganic Crystal Structure Database.

З результатами дисертаційної роботи доцільно ознайомити спеціалістів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Чернівецького національного університету імені Ю. Федьковича, Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки, Одеського національного політехнічного університету, Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України, Ужгородського національного університету, Інституту металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України, Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

За актуальністю, новизною, науковим рівнем, обсягом, сукупністю одержаних результатів та глибиною їх аналізу дисертаційна робота **Стецьківа Андрія Остаповича** на тему **«Структурна хімія силіцидів, германідів та станідів лужних та рідкісноземельних металів»** є завершеним науковим дослідженням в межах поставлених завдань, містить особисто отримані здобувачем науково обґрунтовані результати стосовно комплексного вивчення взаємодії лужних металів із силіцидами, германідами та станідами рідкісноземельних металів у потрійних та почетвірних системах, визначення кристалічної структури отриманих інтерметалідів, розробки основних положень кристалохімії сполук із лужними металами, вивчення електрохімічних

властивостей з метою створення нових перспективних матеріалів, що має істотне значення для неорганічної хімії. Дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія.

За актуальністю та перспективністю теми, рівнем виконання, науковою новизною одержаних результатів і достовірністю висновків, а також практичною цінністю робота відповідає вимогам пп. 9, 10, 12 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, а також відповідає вимогам МОН України до докторських дисертацій, а її автор, **Стецьків Андрій Остапович**, заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Таким чином, на підставі результатів таємного голосування та прийнятого висновку спеціалізована вчена рада присуджує Стецьківу Андрію Остаповичу науковий ступінь доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Головуючий на засіданні

спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10,

професор, д.х.н.

Каличак Я.М.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10

професор, д.х.н.

Яремко З.М.

Атестаційна справа зареєстрована у МОН України під № \_\_\_\_\_

Затверджено рішення спеціалізованої вченої ради про присудження наукового ступеня доктора хімічних наук рішенням атестаційної колегії МОН України від «\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ року.

Видано диплом \_\_\_\_\_  
(серія, номер)

Начальник відділу

\_\_\_\_\_  
(прізвище, ініціали)