

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, визначеню кристалічної структури отриманих інтерметалідів, розробці основних положень кристалохімії інтерметалідів на основі лужних металів та вивченю 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 РЗМ–{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 тетрагональних 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 тетрарних 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 тетрарних 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 дослідженіх та споріднених до них системах підтверджено існування 93 бінарних та тернарних сполук, причому для 65 з них уточнено параметри кристалічних граток 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 заміщаючи 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 LaNi₅. Показано, що сплави на основі LaCo₅ 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_{4.6}(Al/Li)_{0.4} і LaNi_{4.6}(Al/Li)_{0.4} розрядна ємність збільшилася до 25 % у порівнянні з потужністю електродів з бінарних сплавів LaCo₅ і LaNi₅. Вказані чотирикомпонентні сплави запропоновано використовувати як анодні матеріали для високоенергоємних металогідридних джерел струму.

У сьомому розділі приведено порівняння дослідженіх 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 розширяють 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 високоенергоеємних 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 можна зробити ряд зауважень, серед яких хотілося б відмітити наступні.

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 ($\text{Na}_x\text{Ge}_{136}$ при $x = -2$, с. 22).
5. В тексті стверджується (с. 32), що CsSn утворюється за перитектичною реакцією при 630°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 тетраграничних, а не тернарних сполук, а на с. 242 неправильно вказано одиниці вимірювання ентропії десорбції.

6. Дисертаційна робота написана гарною українською літературною мовою, але текст необхідно 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. 208)], не зовсім вдалі терміни [*многогранник*, (по тексту)] та граматичні помилки. В дисертації використовуються і *параметр комірки*, і *параметр решітки*, і *параметр гратки*. Невдалим є також термін *помір*, оскільки згідно тлумачного словника української мови – це *численне вимирання внаслідок епідемії*. Є окремі неточності при оформленні списку використаних літературних джерел.

Однак вказані зауваження не є суттєвими і не знижують високої наукової цінності дисертаційної роботи **СТЕЦЬКІВА Андрія Остаповича**. В цілому аналіз змісту дисертаційної роботи, її автореферату та друкованих робіт автора за темою дисертації показав високу достовірність викладених експериментальних даних і новизну теоретичного обґрунтування, що мають фундаментальне значення для кристалохімії взагалі та кристалохімії інтерметалідів лужних і рідкісноземельних металів зокрема. Необхідно відмітити, що 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.

Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота “Структурна хімія силіцидів, германідів та станідів лужних та рідкісноземельних металів” виконана на надзвичайно високому рівні відповідає всім вимогам, що ставляться до докторських дисертацій, а її автор **Андрій Остапович СТЕЦЬКІВ** заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Автореферат дисертації та опубліковані роботи повністю відображають основний зміст рецензованої роботи.

Офіційний опонент, докт. хім. наук, проф.,

завідувач відділу хімії напівпровідників,

вчений секретар Інституту фізики напівпровідників

ім. В.С.Лашкарьова НАН України

В.М.Томашик

