

АНОТАЦІЯ

Павлюк Н. В. Взаємодія магнію із літієм, *d*-металами (Mn, Fe, Co, Ni) та *p*-елементами (Al, Ga, Ge, Sn). - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія». – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2023.

Робота присвячена вивченню фізико-хімічної взаємодії магнію із літієм, *3d*-перехідними металами (Mn, Fe, Co, Ni) та *p*-елементами III та IV груп з метою створення нових матеріалів із високою гідрогенсорбційною ємністю придатних до використання у системах зберігання водню, в метало-гідридних батареях, а також як перспективних магнітних матеріалів.

Поряд з традиційними матеріалами у сучасному виробництві широко впроваджують сплави на основі легких металів таких як магній, літій, алюміній та інші. Вони широко використовуються в авіаційній, автомобільній та металургійній промисловостях. Магній також використовується як легуюча домішка до різних матеріалів для покращення їх механічних характеристик, підвищення корозійної стійкості та для створення надлегких сплавів. Останнім часом проводяться інтенсивно дослідження хімічних джерел струму на основі магнієвих електродів з метою використання їх в металогідридних та магній-іонних акумуляторах. Особливістю магнієвих сплавів є їхня висока гідрогенсорбційна ємність аж до 9 ваг. %, що робить їх перспективними матеріалами для накопичувачів водню.

Опрацьовано методику синтезу та термічної обробки магнієвих сплавів. Синтез сплавів здійснювали в індукційних печах із використанням танталових тиглів. Окремі сплави одержували електродуговою плавкою компонентів. Після термічної обробки синтезовані сплави досліджені комплексом фізико-хімічних методів, таких як рентгенівський фазовий та структурний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, енергодисперсійна спектроскопія, комплекс

електрохімічних досліджень, газове та електрохімічне гідрування та вивчення магнітних властивостей.

В роботі приведені експериментальні результати з дослідження взаємодії компонентів у потрійних системах Mg-{ Mn, Fe, Co, Ni }-{Ga, Al, Ge, Sn} та Mg-Li-Cu-Al, кристалічної та електронної структури, електрохімічних, сорбційних, магнітних і електричних властивостей тернарних фаз на основі магнію.

Для системи Mg-Ni-Ga вперше побудовано ізотермічний переріз при 200°C та виявлено існування семи потрійних сполук τ_1 – MgNi_{1+x}Ga_{1-x} (структурний тип MgCu₂), τ_2 – MgNiGa (структурний тип MgZn₂), τ_3 – Mg₂NiGa₃ (структурний тип Mg₂MnGa₃), τ_4 – Mg_{9-x}Ni₆Ga_{14-y} (структурний тип власний, *Fd-3m*, $a = 19,8621(6)$ Å), τ_5 – MgNi₂Ga₂ (структура невідома), τ_6 – MgNi₂Ga₅ (структурний тип MgCo₂Ga₅); τ_7 – MgNi₆Ga₆ (структурний тип ScFe₆Ga₆); τ_8 – Mg₃Ni₂Ga (структурний тип Mn₃Ni₂Si).

Для системи Mg-Co-Ga вперше побудовано ізотермічний переріз діаграми стану при 200 °C. Встановлено існування чотирьох нових інтерметалідів, які є новими структурними типами: τ_1 – MgCo₂Ga₅ (просторова група *Pnnt*, $a = 6,2486$, $b = 6,6652$, $c = 6,0523$ Å; τ_3 – MgCoGa₂ (*P2₁/c*, $a = 5,1505(2)$ Å, $b = 7,2571(2)$ Å, $c = 8,0264(3)$ Å, $\beta = 125,571(3)$); τ_4 – Mg_{0,74}CoGa_{0,52} (*Cmcm*, $a = 4,9868(9)$, $b = 25,959(4)$, $c = 8,0508(11)$ Å); τ_5 – Mg_{0,49}CoGa_{0,15} (*R-3m*, $a = 4,9296(2)$, $c = 12,0744(7)$ Å).

Побудований ізотермічний переріз системи Mg-Mn-Ga при 200 °C та встановлено існування шести потрійних сполук: τ_1 – MgMn₄Ga₁₈ (власний структурний тип), τ_2 – MgMn₂Ga₅ (структурний тип MgCo₂Ga₅), τ_3 – Mg₂MnGa₃ (власний структурний тип), τ_4 – MgMn_{0,7}Ga_{1,3} (тип MgZn₂), τ_5 – Mg₂Mn₆Ga₅ (структурний тип Cu₅Zn₈), τ_6 – Mg₂Mn₂Ga (структурний тип β -Mn). Для цієї системи встановлено структуру нових структурних типів Mg₂MnGa₃ (*Cmcm*, $a = 5,4324(1)$, $b = 8,6959(3)$, $c = 8,5858(2)$ Å) та MgMn₄Ga₁₈ (*P4/mmm*, $a = 8,3116(9)$, $c = 9,944(2)$ Å).

В досліджених системах Mg-{Mn, Co, Ni}-Ga встановлені області гомогенності тернарних фаз та визначена розчинність третього компонента у бінарних фазах. Найбільш протяжними є тверді розчини на основі фаз Лавеса.

Окрім описаних вище фазових рівноваг у системах Mg-{Mn, Co, Ni}-Ga решта систем Mg-{Mn, Fe, Co, Ni}-{Al, Ge, Sn} та Mg-{Fe}-Ga вивчалися на предмет утворення тернарних сполук. В досліджених та споріднених системах методами монокристала та порошку підтверджено існування 14 відомих та знайдено 38 нових інтерметалічних сполук. Для всіх синтезованих нових сполук визначено кристалічні структури, які належать до 29 структурних типів, 8 з яких є новими.

Більшість досліджених сполук належить до двох родин інтерметалідів. Перша – похідні від фаз Лавеса, та друга – кластерні інтерметаліди. Встановлено, що у бінарних фазах Лавеса здатність заміщати атоми перехідних металів (Mn, Co, Ni, Cu тощо) на р-елементи (Al, Ga, Ge, Sn тощо) призводить до зміни концентрації валентних електронів (VEC) і спричиняє утворення невпорядкованих потрійних фаз Лавеса або їх похідних. У системі Mg-Ni-Ga структурні переходи фаз Лавеса зі зміною VEC спостерігалися в розрізі 33 ат.% Mg. У бінарній фазі Лавеса $MgNi_2$ (гексагональна, $P63/mmc$, $hP24$) поступове заміщення атомів Ni на Ga призводить до утворення $MgNi_{1,6}Ga_{0,4}$ (типу $MgCu_2$), $MgNi_{1,25}Ga_{0,75}$ (тип $MgZn_2$) та $MgNi_{0,5}Ga_{1,5}$ (або Mg_2NiGa_3 , ромбічна похідна типу $MgZn_2$) потрійних фази Лавеса. У системі Mg-Co-Ga одержано три нові $MgCoGa$, $Mg_{0,74}CoGa_{0,52}$ і $Mg_{0,49}CoGa_{0,15}$ які також належать до родини фаз Лавеса. Ці структури пов'язані з відомими фазами Лавеса, особливо з подвійною $MgZn_2$ і потрійними Mg_2MnGa_3 і $Mg(Cu_{1-x}Al_x)_2$. Гексагональна фаза $MgCoGa$ кристалізується як невпорядкована структура з материнським структурним типом $MgZn_2$. Ромбічна структура $Mg_{0,74}CoGa_{0,52}$ є деформованим варіантом обох фаз $MgZn_2$ і URe_2 і може бути отримана з них за допомогою схем перетворення група-підгрупа формалізму Бернігаузена. У цьому випадку, також на першому етапі ромбічна фаза URe_2 ($Cmcm$) може бути отримана з гексагональної фази $MgZn_2$ ($P63/mmc$) шляхом зниження симетрії $translationengleiche$ з індексом 3 (t_3). На другому етапі від орторомбічної URe_2

через підгрупу *klassengleiche* (*a*, *3b*, *c*) отримується модель структури фази $\text{Mg}_{0,74}\text{CoGa}_{0,52}$. Аналіз міжатомних відстаней показує, що атомні відстані між атомами магнію дійсно зменшуються під час переходу від гексагональної до ромбічної та тригональної структури, що свідчить про ущільнення структурних похідних фаз Лавеса.

Використано та розширено концепцію координаційних комплексів для опису складних інтерметалічних структур. Окремі із нових інтерметалічних сполук ($\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$, $\text{Mg}_3\text{Ni}_2\text{Ga}$, $\text{Mg}_6\text{Li}_{20}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$ та $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$) віднесено до кластерних структур. У структурі $\text{Mg}_9\text{Ni}_6\text{Ga}_{14}$ атоми галію та нікелю утворюють порожні $[\text{Ni}_6\text{Ga}_6]$ ікосаедри, які інкапсульовані в додекаедри $[\text{Mg}_{20}]$, які ще інкапсульовані в фулереноподібні усічені ікосаедри $[\text{Ni}_{18}\text{Ga}_{42}]$. Отже, склад триоболонкового кластера можна записати як $[\text{Ni}_6\text{Ga}_6@\text{Mg}_{20}@\text{Ni}_{18}\text{Ga}_{42}]$ і його діаметр дорівнює 14,304 Å. Подібні кластери спостерігаються для тернарного впорядкованого алюмініду $\text{Mg}_6\text{Li}_{20}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$, який також можна описати як триоболонковий ікосаедричний кластер $[\text{CuAl}_{12}@\text{Li}_{20}\text{Cu}_{12}@\text{Al}_{60}]$. У кластерній структурі $\text{Mg}_3\text{Ni}_2\text{Ga}$ порожній октаедр $[\text{Mg}_6]$ інкапсульований у гексагональну антипризму $[\text{Ni}_{12}\text{Ga}_6]$ з шістьма додатковими атомами, центруючими основу та бічні грані. Ця антипризма ще інкапсульована в кластер $[\text{Mg}_{36}]$ або $[\text{Mg}_{24+12}]$ (псевдоромбокубооктаедр), об'єднуючись ці три оболонки утворюють кластер $[\text{Mg}_6@\text{Ni}_{12}\text{Ga}_6@\text{Mg}_{36}]$. У сполуці $\text{Mg}_3\text{Ni}_2\text{Ga}$ розмір кластера становить 13,571 Å.

Кластерна структура $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ також складається з трьох оболонки, які утворені лише атомами галію. Атоми галію першої координаційної сфери утворюють октадекаедр $[\text{MgGa}_6]$ навколо атома магнію. Цей октадекаедр інкапсульований у кластер ікогексаедра $[\text{Ga}_{32}]$ і знову інкапсульований у п'ятиконтаяктаедр $[\text{Ga}_{40}]$. Таким чином, триоболонковий кластер можна представити у вигляді $[\text{MgGa}_{16}@\text{Ga}_{32}@\text{Ga}_{40}]$. Дослідження цього кластерного інтерметаліду дозволило вперше встановити два типи нових поліедрів: 32-вершинник (ікогексаедр) та 40-вершинник (пентаконтаяктаедр), які зустрічаються у кластерних сполуках.

Досліджений новий ромбічна структурний тип MgCo_2Ga_5 із яким ізоструктурні ще MgNi_2Ga_5 і MgMn_2Ga_5 походить від бінарної фази CoGa_3 через

translationengleiche зниження симетрії від $P4_2/mnm$ до $Pnmm$, це призводить до того, що атомна позиція $4c$ розщеплюється на дві окремі позиції $2c$ і $2d$. Структурний тип $MgCo_2Ga_5$ істотно відрізняються від інших відомих фаз потрійних систем $Mg-Co/Ni-Ga$, таких як $Mg_3Co_2Ga_7$, $MgCoGa_2$, фаз Лавеса ($MgNi_{1,25}Ga_{0,75}$ та $MgNi_{1,6}Ga_{0,4}$), $Mg_9Ni_6Ga_{14}$ та Mg_3Ni_2Ga , особливо з точки зору координації атомів перехідних металів (Co та Ni). Майже в усіх раніше досліджених фазах $Mg-Co/Ni-Ga$ координація атомів перехідних металів є ікосаедричною, тоді як у $MgCo_2Ga_5$ та $MgNi_2Ga_5$ координація атомів Co та Ni тригонально-призматична.

Кристалохімічний аналіз і порівняння нового структурного типу $MgCoGa_2$ з раніше відомими фазами показують, що структура може бути отримана моноклінною деформацією ромбічних типів Fe_3C та YPd_2Si через трансляційне зниження симетрії.

Структурні дослідження інтерметалідів магнію з Al, Ge та Sn показують, що можуть утворюватися сполуки однакових складів, але різної структури. Так, германід $MgMn_6Ge_6$ та станнід $MgMn_6Sn_6$ кристалізуються у структурному типі $MgFe_6Ge_6$, натомість $MgFe_6Ga_6$ належить до типу $ScFe_6Ga_6$.

Для синтезованих фаз проведено дослідження магнітних властивостей. Найбільш цікавими виявилися сполуки Mg_2Mn_2Al та $MgMn_4Ga_{18}$. Фазу Mg_2Mn_2Al , яка кристалізується у структурному типі β -Mn, можна віднести до м'яких феромагнетиків. На основі результатів вивчення залежності магнітної сприйнятливості від температури і кривих намагнічення виявлено, що для сполуки $MgMn_4Ga_{18}$ спостерігається в основному позитивна сприйнятливість, яка не залежить від температури (парамагнетизм Паулі) в інтервалі від 6 К до 300 К. Різде падіння сприйнятливості нижче 6 К із діамагнітною поведінкою вказує на існування надпровідності нижче 6 К.

За допомогою електрохімічних досліджень випробувано інтерметаліди із структурою типу фаз Лавеса в якості анодних матеріалів для хімічних джерел струму. Одержані результати показали, що їм характерна висока розрядна ємність (до 80 $mA \cdot год/г$), електроди легко активуються, що дозволяє використовувати їх в реальних металогідридних джерелах струму. Газове

гідрування також підтверджує їх високу сорбційну ємність до 2,5 ваг % H₂. Встановлено, що для фаз Лавеса заміщення *d*-металу *p*-елементом покращує абсорбційну ємність.

Ключові слова: неорганічні сполуки, синтез інтерметалічних сполук, сплави магнію, *d*-елементи, *p*-елементи, рентгенівський аналіз, рентгенівська спектроскопія, діаграми фазових рівноваг, кристалічна структура, електронна структура, хімічний зв'язок, надпровідність, водородсорбційні властивості, магнітні властивості.

ABSTRACT

Pavlyuk N.V. Interaction of magnesium with lithium, *d*-metals (Mn, Fe, Co, Ni) and *p*-elements (Al, Ga, Ge, Sn). – Manuscript copyright.

Thesis for the Doctor of Philosophy degree in specialty 102 Chemistry (field of knowledge 10 Natural Sciences). – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2023.

The work is devoted to the study of the physicochemical interaction of magnesium with lithium, 3*d*-transition metals (Mn, Fe, Co, Ni) and *p*-elements of III and IV groups with the aim of creating new materials with high hydrogen sorption capacity suitable for use in hydrogen storage systems, in metal-hydride batteries and as promising magnetic materials.

Along with traditional materials, alloys based on light metals such as magnesium, lithium, aluminum, and others are widely used in modern production. They are widely used in the aviation, automotive and metallurgical industries. Magnesium is also used as an alloying admixture in various materials to improve their mechanical properties, increase corrosion resistance and to create ultra-lightweight alloys. Recently, chemical current sources based on magnesium electrodes have been intensively researched in order to use them in metal hydride and magnesium ion batteries. The peculiarity of magnesium alloys is their high hydrogen sorption capacity up to 9 wt.%, which makes them promising materials for hydrogen storage.

The method of synthesis and heat treatment of magnesium alloys has been developed. The synthesized alloys were investigated by a complex of physicochemical methods, such as X-ray phase and structural analysis, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, a complex of electrochemical studies, gas and electrochemical hydrogenation, and the study of magnetic properties.

The thesis presents experimental results from the study of the interaction of components in the ternary systems Mg-{ Mn, Fe, Co, Ni }-{ Ga, Al, Ge, Sn } and Mg-

Li-Al, crystal and electronic structures, electrochemical, sorption, magnetic and electrical properties of magnesium-based ternary phases.

For the Mg-Ni-Ga system, an isothermal section at 200 °C was constructed for the first time and the existence of seven ternary compounds τ_1 - MgNi_{1+x}Ga_{1-x} (structure type MgCu₂), τ_2 - MgNiGa (structure type MgZn₂), τ_3 - Mg₂NiGa₃ (structure type Mg₂MnGa₃), τ_4 - Mg_{9-x}Ni₆Ga_{14-y} (new structure type, *Fd-3m*, $a = 19.8621(6)$ Å), τ_5 - MgNi₂Ga₂ (structure unknown), τ_6 - MgNi₂Ga₅ (structure type MgCo₂Ga₅); τ_7 - MgNi₆Ga₆ (structure type ScFe₆Ga₆); τ_8 - Mg₃Ni₂Ga (structure type Mn₃Ni₂Si).

For the Mg-Co-Ga system, for the first time, an isothermal section of diagrams at 200 °C was constructed. The existence of four new intermetallics, which are new structure types, was established: τ_1 - MgCo₂Ga₅ (space group *Pnnm*, $a=6.2486$, $b=6.6652$, $c=6.0523$ Å); τ_3 - MgCoGa₂ (*P2₁/c*, $a=5.1505(2)$ Å, $b=7.2571(2)$ Å, $c=8.0264(3)$ Å, $\beta=125.571(3)$); τ_4 - Mg_{0.74}CoGa_{0.52} (*Cmcm*, $a=4.9868(9)$, $b=25.959(4)$, $c=8.0508(11)$ Å); τ_5 - Mg_{0.49}CoGa_{0.15} (*R-3m*, $a=4.9296(2)$, $c=12.0744(7)$ Å).

An isothermal section of the Mg-Mn-Ga system at 200 °C was constructed and the existence of six ternary compounds was established: τ_1 - MgMn₄Ga₁₈ (new structure type), τ_2 - MgMn₂Ga₅ (structure type MgCo₂Ga₅), τ_3 - Mg₂MnGa₃ (new structure type), τ_4 - MgMn_{0.7}Ga_{1.3} (MgZn₂ type), τ_5 - Mg₂Mn₆Ga₅ (Cu₅Zn₈ structure type), τ_6 - Mg₂Mn₂Ga (β -Mn structure type). The phases Mg₂MnGa₃ (*Cmcm*, $a=5.4324(1)$, $b=8.6959(3)$, $c=8.5858(2)$ Å) and MgMn₄Ga₁₈ (*P4/mmm*, $a = 8.3116(9)$, $c = 9.944(2)$ Å) are new structure types.

In the studied phase diagrams of Mg-{Mn, Co, Ni}-Ga systems, regions of homogeneity of ternary phases were established and the solubility of the third component in binary phases was determined. The most extensive are solid solutions based on Laves phases.

In addition to the above-described phase equilibria in the Mg-{Mn, Co, Ni}-Ga systems, the rest of the Mg-{Mn, Fe, Co, Ni}-{Al, Ge, Sn} and Mg-{Fe}-Ga systems were studied for formation of ternary compounds. In the studied and related systems, the existence of 14 known and 38 new intermetallic compounds was confirmed by single crystal and powder methods. Crystal structures belonging to 29

structural types, 8 of which are new, have been determined for all synthesized new compounds.

Most of the studied compounds belong to two families of intermetallics. The first – derivatives of Laves phases, and the second – cluster intermetallics. It was established that in binary Laves phases, the ability to replace atoms of transition metals (Mn, Co, Ni, Cu, etc.) with p-elements (Al, Ga, etc.) leads to a change in the concentration of valence electrons (VEC) and causes the formation of disordered ternary Laves phases or their derivatives.

In the Mg-Ni-Ga system, for the Laves phase structural transitions with a change in VEC were observed in the section of 33 at.% Mg. In the binary Laves phase MgNi_2 (hexagonal, $P6_3/mmc$, $hP24$), gradual replacement of Ni atoms by Ga leads to the formation of $\text{MgNi}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}$ (MgCu₂ type), $\text{MgNi}_{1.25}\text{Ga}_{0.75}$ (MgZn₂ type) and $\text{MgNi}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}$ (or Mg_2NiGa_3 , a orthorhombic derivative of the MgZn₂ type) of the ternary Laves phase. In the Mg-Co-Ga system, three new MgCoGa, $\text{Mg}_{0.74}\text{CoGa}_{0.52}$ and $\text{Mg}_{0.49}\text{CoGa}_{0.15}$, which also belong to the family of Laves phases, were obtained. These structures are related to known Laves phases, especially the binary MgZn₂ and the ternary Mg_2MnGa_3 and $\text{Mg}(\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x)_2$. The hexagonal MgCoGa phase crystallizes as a disordered structure with a parent structure type of MgZn₂. The orthorhombic structure of $\text{Mg}_{0.74}\text{CoGa}_{0.52}$ is a deformed variant of both MgZn₂ and URe_2 phases and can be obtained from them using the group–subgroup transformation schemes of the Bärnighausen formalism. In this case, also in the first step, the orthorhombic phase URe_2 ($Cmcm$) can be obtained from the hexagonal phase MgZn₂ ($P6_3/mmc$) by lowering the *translationengleiche* symmetry with index 3 (t3). At the second stage, a structure model of the $\text{Mg}_{0.74}\text{CoGa}_{0.52}$ phase is obtained from the orthorhombic URe_2 through the *klassengleiche* subgroup transformation (a, 3b, c). The analysis of interatomic distances shows that the atomic distances between magnesium atoms do decrease during the transition from hexagonal to orthorhombic and trigonal structures, which indicates the structural compaction of the derivative Laves phases.

The concept of coordination complexes was used and expanded to describe intermetallic complex structures. Some of the new intermetallic compounds

(Mg₉Ni₆Ga₁₄, Mg₃Ni₂Ga, Mg₆Li₂₀Cu₁₃Al₄₂ and MgMn₄Ga₁₈) are classified as cluster structures. In the Mg₉Ni₆Ga₁₄ structure, gallium and nickel atoms form empty [Ni₆Ga₆] icosahedra, which are encapsulated in [Mg₂₀] dodecahedra, which are further encapsulated in fullerene-like truncated [Ni₁₈Ga₄₂] icosahedra. Therefore, the composition of the three-shell cluster can be written as [MgGa₁₆@Ga₃₂@Ga₄₀] and its diameter is 14.304 Å. Similar clusters are observed for the ternary ordered aluminide Mg₆Li₂₀Cu₁₃Al₄₂, which can also be described as a three-shell icosahedral cluster [CuAl₁₂@Li₂₀Cu₁₂@Al₆₀]. In the Mg₃Ni₂Ga cluster structure, an empty [Mg₆] octahedron is encapsulated in a [Ni₁₂Ga₆] hexagonal antiprism with six additional atoms centering the base and side faces. This antiprism is further encapsulated in a [Mg₃₆] or [Mg₂₄₊₁₂] cluster (pseudorhombocuboctahedron), combining these three shells to form a [Mg₆@Ni₁₂Ga₆@Mg₃₆] cluster. In the Mg₃Ni₂Ga compound, the cluster size is 13.571 Å.

The cluster structure of MgMn₄Ga₁₈ also consists of three shells, which are formed only by gallium atoms. The gallium atoms of the first coordination sphere form an octadecahedron [MgGa₆] around the magnesium atom. This octadecahedron is encapsulated in an icohexahedron [Ga₃₂] cluster and re-encapsulated in a pentacontaoctahedron [Ga₄₀]. Thus, the three-shell cluster can be represented as [MgGa₁₆@Ga₃₂@Ga₄₀]. The study of this cluster intermetallic made it possible to establish for the first time two types of new polyhedra: 32-vertex (icohexahedron) and 40-vertex (pentacontaoctahedron), which are found in cluster compounds.

The investigated new orthorhombic structure type MgCo₂Ga₅ with which MgNi₂Ga₅ and MgMn₂Ga₅ are also isostructural can be related from the binary phase CoGa₃ due to the *translationengleiche* reduction of symmetry from *P4₂/mnm* to *Pnmm*, this leads to the fact that the atomic position *4c* is split into two separate positions *2c* and *2d*. The structure type of MgCo₂Ga₅ differs significantly from other known phases of Mg–Co/Ni–Ga ternary systems, such as Mg₃Co₂Ga₇, MgCoGa₂, Laves phases (MgNi_{1.25}Ga_{0.75} and MgNi_{1.6}Ga_{0.4}), Mg₉Ni₆Ga₁₄ and Mg₃Ni₂Ga, especially from the point of view of coordination atoms of transition metals (Co and Ni). In almost all previously studied Mg–Co/Ni–Ga phases, the coordination of

transition metal atoms is icosahedral, while in MgCo_2Ga_5 and MgNi_2Ga_5 , the coordination of Co and Ni atoms is trigonal-prismatic.

Crystallochemical analysis and comparison of the new structure type MgCoGa_2 with previously known phases show that the structure can be obtained by monoclinic deformation of orthorhombic types Fe_3C and YPd_2Si due to translational reduction of symmetry.

Structural studies of magnesium intermetallics with Al, Ge and Sn show that compounds of the same composition, but different structure, can be formed. Thus, germanide MgMn_6Ge_6 and stannide MgMn_6Sn_6 crystallize in the structure type MgFe_6Ge_6 , whereas MgFe_6Ga_6 belongs to the ScFe_6Ga_6 type.

Magnetic properties were studied for the synthesized phases. The most interesting compounds were $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Al}$ and $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$. The $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Al}$ phase, which crystallizes in the β -Mn structure type, can be classified as soft ferromagnets. Based on the results of studying the dependence of magnetic susceptibility on temperature and magnetization curves, it was found that for the compound $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ there is mainly a positive susceptibility that does not depend on temperature (Pauli paramagnetism) in the range from 6 K to 300 K. A sharp drop in susceptibility below 6 K with diamagnetic behavior indicates the existence of superconductivity below 6 K.

With the help of electrochemical studies, intermetallics with a Laves phase type of structure were tested as anode materials for batteries. The observed results showed that they are characterized by a high discharge capacity (up to 80 mAh/g), the electrodes are easily activated, which allows them to be used in real metal hydride batteries. Gas hydrogenation also confirms their high sorption capacity up to 2.5 wt % H_2 . It was established that for Laves phases, the replacement of *d*-metal by *p*-element improves the absorption capacity.

Keywords: Inorganic compounds, synthesis of intermetallic compounds, magnesium alloys, *d*-elements, *p*-elements, X-ray analysis, X-ray spectroscopy, diagrams of phase equilibria, crystal structure, electronic structure, chemical bond, superconductivity, hydrogen sorption properties, magnetic properties.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації

1. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H.** (2019). $\text{Li}_{20}\text{Mg}_6\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$: a new ordered quaternary superstructure to the icosahedral $\text{T-Mg}_{32}(\text{Zn,Al})_{49}$ phase with fullerene-like Al_{60} cluster. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 75(2), 168-174. (Scopus, Q1).
DOI: <https://doi.org/10.1107/S2052520619000349>
2. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Rozdzynska-Kielbik, B., Nitek, W., Lasocha, W., Chumak, I., Ehrenberg, H.** (2020). A new monoclinic structure type for ternary gallide MgCoGa_2 . *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 76(6), 541-546. (Scopus, Q3).
DOI: <https://doi.org/10.1107/S205322962000594X>
3. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Rozdzynska-Kielbik, B., Cichowicz, G., Cyranski, M. K., Chumak, I., Ehrenberg, H.** (2020). New cubic cluster phases in the Mg–Ni–Ga system. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 76(4), 534-542. (Scopus, Q1).
DOI: <https://doi.org/10.1107/S2052520620006423>
4. **Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Rożdżyńska-Kielbik, B., Gil, A., Chumak, I., Ehrenberg, H.** (2020). New ternary MgCo_2Ga_5 and MgNi_2Ga_5 gallides. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 235(11), 513-521. (Scopus, Q3).
DOI: <https://doi.org/10.1515/zkri-2020-0059>
5. **Pavlyuk, N., Chumak, I., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H., Indris, S., Hlukhyy, V., Pöttgen, R.** (2022). Mg_2MnGa_3 —An orthorhombically distorted superstructure variant of the hexagonal Laves phase MgZn_2 . *Zeitschrift für Naturforschung B*, 77(10), 727-733. (Scopus, Q3).
DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2022-0109>

6. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Chumak, I., Indris, S., Ehrenberg, H. (2022). Mg-Ni-Ga System: Phase Diagram, Structural and Hydrogenation Properties of $\text{MgNi}_{1.25}\text{Ga}_{0.75}$, MgNiGa , and Mg_2NiGa_3 . *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 43(4), 458-470. (Scopus, Q2).
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-022-00985-2>
7. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Chumak, I., Indris, S., Schwarz, B., Ehrenberg, H. (2022). $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$: a novel three-shell gallium cluster structure. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 78(8), 455-461. (Scopus, Q3).
DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229622007185>
8. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Ciesielski, W., Rozdzyńska-Kielbik, B., Indris, S., Ehrenberg, H. (2023). A new ternary derivative of the Laves phases in the Mg–Co–Ga system. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 79(4). (Scopus, Q1).
DOI: <https://doi.org/10.1107/S2052520623004511>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H. (2019). New cubic $\text{Li}_{20}\text{Mg}_6\text{Cu}_{13}\text{Al}_{24}\text{Si}_{18}$ ordered high entropy phase. Тези XVII наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2019». Львів, 2-5 червня 2019, Н-1.
2. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Cichowicz, G., Cyrański, M.K., Ehrenberg, H. (2019). New cubic phases in the Mg–Ni–Ga system. Coll. abs. XIV International Conference of Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds., Lviv, Ukraine, September 22–26, 2019, 111.
3. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Ciesielski, W., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H. (2020). Crystal structure of $\text{Mg}_{0.23}\text{NiSn}_{1.77}$. Abstracts of the XXII International Seminar of Physics and Chemistry of Solids and advanced Materials, Lviv, 17-19 June 2020, 21.

4. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Ciesielski, W., Pavlyuk, V. (2021) Crystal structure of the novel MgT_6Ga_6 (T=Ni, Pd) ternary compounds. International Conference on Solid Compounds of Transition Elements SCTE 2021, Wrocław, Poland, 12-15 April 2021, 202.
5. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Ciesielski, W., Pavlyuk, V. (2021). New cubic disordered phase of $\text{Mg}_6\text{Ni}_{16+x}\text{Ge}_{7+y}$ ($x=0.05$, $y=0.36$). XVIII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021», 31 травня – 2 червня 2021 р., Н17.
6. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Indris, S., Schwarz, B. (2022). $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$: new structural type with three core-shell cluster packing. 33rd European Crystallographic Meeting: Book of abstracts, Versailles, France, August 23-27, 2022, 498-499.
7. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H. (2022). Crystal structures of intermetallic compounds with core-shell clusters. New point of view. Current problems of chemistry, materials science and ecology: Proceedings, Lutsk, Ukraine, 1-3 June 2022, 12.
8. **Pavlyuk, N.**, Dmytriv, G., Pavlyuk, V. (2023) A new ternary derivative of the Laves phases in the Mg-Co-Ga system. XIX Наукова конференція "Львівські хімічні читання - 2023". 29–31 травня 2023.