

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації
«Взаємодія магнію із літієм, *d*-металами (Mn, Fe, Co, Ni)

та *p*-елементами (Al, Ga, Ge, Sn)»

здобувача ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки»
за спеціальністю 102 «Хімія»

Павлюка Назара Володимировича

1. Актуальність теми дисертації

Інтерметалічні сполуки здавна привертають до себе увагу цікавими властивостями, і багато інтерметалідів незамінні в техніці. Перелік таких матеріалів постійно поповнюється новими речовинами з новими властивостями і це, безумовно, спонукає створювати на їхній основі матеріали з кращими фізико-технічними характеристиками. Особлива роль належить магнію. Він використовується як компонент у різних матеріалах 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 їх висока гідрогенсорбційна ємністю, що робить їх перспективними матеріалами для накопичувачів водню.

Тему дисертації розглянуто на засіданні Вченої ради хімічного факультету (протокол № 19 від 16.10.2019 р.) та затверджено Вченою радою Львівського національного університету імені Івана Франка (протокол № 77/11 від 27.11.2019 р.).

2. Зв'язок теми дисертації з державними програмами, науковими напрямами університету та кафедри

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності з науково-тематичними планами і державними бюджетними темами “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення”, номер державної реєстрації 0115U003257 (2018-2020 рр.); “Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення високоефективних матеріалів”, номер державної реєстрації 0121U109766 (2021-2023 рр.), “Нові інтерметаліди: синтез, хімічний і структурний тюнінг для забезпечення високої енергоефективності” (номер державної реєстрації 0121U107937) та “Нові моно-, полі-, нанокристалічні матеріали подвійного призначення для акумуляторів,

накопичувачів водню, сенсорної техніки та електроніки” (ФЗ-39НФ, 2023-2025 рр.).

Частину досліджень проведено згідно із науковими програмами фонду ДААД в Технологічному інституті м. Карлсруе, Німеччина (01.10.2020–20.12.2020, 22.03.2021–30.06.2021, 01.10.2021–20.12.2021) та NAWA в Університеті імені Яна Длугоша м. Ченстохова, Польща (30.09.2019–15.10.2019).

3. Особистий внесок здобувача в отриманні наукових результатів

У дисертаційному дослідженні Павлюк Н.В. проаналізував та систематизував літературні дані за тематикою роботи. Постановка мети і завдань дослідження, а також аналіз, узагальнення отриманих результатів проведені спільно з науковим керівником к.х.н., доц. Г.С. Дмитрівим. Масиви рентгенівських дифракційних даних окремих зразків для визначення кристалічної структури сполук одержано на порошковому дифрактометрі STOE STADI P у міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу ЛНУ ім. Івана Франка разом з пров. н. сп. Демченком П.Ю, а також на аналогічних порошкових дифрактометрах інституту IAM-ESS (Institut für Angewandte Materialien- Energie Speichern Systemen, себто Інститут прикладних матеріалів - відділ накопичувачів енергії) при КІТ (Karlsruhe Institut für Technologie- Технологічний інститут міста Карлсруе) в Німеччині. Дослідження зразків на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU зі стандартним детектором вторинних електронів проведено в центрі колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук» ЛНУ ім. Івана Франка разом з н.с. Корданом В.М., а також на базі аналогічного обладнання в Інституті хімії в Університеті Яна Длугоша, що в Ченстохові. Дослідження фізичних властивостей деяких фаз було проведено на PPMS спільно з др. С. Індісом та проф. Г. Еренбергом в Інституті IAM-ESS (КІТ, Карлсруе) аналогічно як дослідження на виявлення надпровідних властивостей було проведено на цьому приладі в рамках програми DAAD. Розрахунок та обговорення електронних структур сполук здійснено з допомогою проф. Павлюка В.В.

Написання та підготовка статей і тез доповідей здійснювалася здобувачем.

4. Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів та запропонованих автором вирішень, висновків, рекомендацій

На кожному етапі дослідження використано новітні методи, які реалізовані на сучасному унікальному обладнанні. Одержані результати є науково обґрунтованими і достовірними, оскільки повністю підтверджуються сучасними та взаємодоповнюючими експериментальними методами та узгоджуються з літературними даними.

Синтезовані сплави досліджені комплексом експериментальних методів, які включають рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз, скануючу електронну мікроскопію у поєднанні з енергодисперсійною спектроскопією. Дослідження фізичних властивостей деяких фаз було проведено з використанням сучасної вимірювальної станції PPMS, а електрохімічні та сорбційні – з використанням електрохімічної вимірювальної станції CH-Instruments та газово-абсорбційного аналізатора IMI-COR відповідно.

Наукові положення та висновки, які сформульовано в дисертації, ґрунтуються саме на цих експериментальних даних. Одержані результати багаторазово апробовано у формі доповідей на конференціях різного рівня та перевірено під час рецензування публікацій у наукових журналах.

5. Ступінь новизни основних результатів дисертації порівняно з відомими дослідженнями аналогічного характеру

Вперше досліджено системи Mg-Ni-Ga, Mg-Co-Ga та Mg-Mn-Ga при 473 К у повних концентраційних інтервалах. Визначено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану зазначених систем при температурах дослідження. У системах Mg-{Mn, Fe, Co, Ni}-{Al, Ge, Sn} та Mg-Li-Cu-{Ga, Al, Ge, Sn} досліджено окремі склади сплавів на предмет утворення тернарних сполук та визначення їх кристалічної структури. В усіх досліджених системах встановлено утворення 38 нових інтерметалічних сполук. Для всіх синтезованих нових сполук визначено кристалічні структури, які належать до 29 структурних типів, 8 з яких є новими. Для окремих сполук проведено обчислення електронної та зонної структури та обговорено особливості хімічного зв'язку. Розширено концепцію координаційних комплексів для опису складних структур. Окремі із нових інтерметалічних сполук віднесено до кластерних структур. Встановлена структура триоболонкових кластерів $[\text{MgGa}_{16}@\text{Ga}_{32}@\text{Ga}_{40}]$ у сполуці $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$; $[\text{Ni}_6\text{Ga}_6@\text{Mg}_{20}@\text{Ni}_{18}\text{Ga}_{42}]$ у $\text{Mg}_9\text{-}_x\text{Ni}_6\text{Ga}_{14-y}$; $[\text{Mg}_6@\text{Ni}_{12}\text{Ga}_6@\text{Mg}_{36}]$ у $\text{Mg}_3\text{Ni}_2\text{Ga}$ та $[\text{CuAl}_{12}@\text{Li}_{20}\text{Cu}_{12}@\text{Al}_{60}]$ у $\text{Mg}_6\text{Li}_{20}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$. Вперше встановлено два типи нових поліедрів: 32-вершинник (ікогексаедр) та 40-вершинник (пентаконтаяктуаедр). На основі дослідження

фізичних та електрохімічних властивостей рекомендовано нові матеріали до практичного використання у системах зберігання водню.

Новизна та оригінальність проведених досліджень підтверджується 8 публікаціями у високорейтингових наукових журналах (квартилі Q1-Q4), які входять до наукометричних баз Scopus та WoS.

6. Перелік наукових праць, які відображають основні результати дисертації

Публікації у наукових періодичних виданнях, що індексуються у наукометричних базах Scopus та/або Web of Science Core Collection:

Публікації у наукових періодичних виданнях, що індексуються у наукометричних базах Scopus та/або Web of Science Core Collection:

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 $\text{T-Mg}_{32}(\text{Zn},\text{Al})_{49}$ phase with fullerene-like Al_{60} cluster. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 75(2), 168-174. (Scopus, Q1). (Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень: синтез сплаву, одержання монокристала та збір дифракційних даних на рентгенівському дифрактометрі, уточнення моделі кристалічної структури, проведення кристалохімічного аналізу окрім розрахунків електронної структури; інтерпретації результатів досліджень; підготовці статті до друку).
2. **Pavlyuk N.**, Dmytriv G., Pavlyuk V., Rozdzyńska-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). (Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень: синтез сплаву, одержання монокристала та збір дифракційних даних на рентгенівському дифрактометрі, уточнення моделі кристалічної структури, проведення кристалохімічного аналізу окрім розрахунків електронної структури, дослідження абсорбції водню; інтерпретації результатів досліджень; підготовці статті до друку).
3. **Pavlyuk N.**, Dmytriv G., Pavlyuk V., Rozdzyńska-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). (Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень: синтез сплавів, фазовий аналіз, одержання монокристала, розшифровка та уточнення кристалічної структури, проведення кристалохімічного аналізу окрім розрахунків електронної структури; інтерпретації результатів досліджень; підготовці статті до друку).
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). (Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень: синтез сплавів, фазовий аналіз, рентгенівський структурний аналіз порошку, уточнення кристалічних структур, проведення кристалохімічного аналізу окрім розрахунків електронної структури; інтерпретації результатів досліджень; підготовці статті до друку).
5. **Pavlyuk N.**, Chumak I., Pavlyuk V., Ehrenberg H., Indris S., Hlukhyy V., Pöttgen R. (2022). Mg₂MnGa₃—An orthorhombically distorted superstructure variant of the hexagonal Laves phase MgZn₂. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 77(10), 727-733. (Scopus, Q3). (Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень: синтез сплаву, збір дифракційних даних на рентгенівському дифрактометрі методом порошку, уточнення кристалічної структури, проведення кристалохімічного аналізу окрім розрахунків електронної структури; інтерпретації результатів досліджень; редагування статті перед друком).
 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 MgNi_{1.25}Ga_{0.75}, MgNiGa, and Mg₂NiGa₃. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 43(4), 458-470. (Scopus, Q2). (Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень: синтез великої частини сплавів, фазовий аналіз, збір дифракційних даних на рентгенівському порошковому дифрактометрі, уточнення кристалічної структури, проведення кристалохімічного аналізу, дослідження абсорбції водню; інтерпретації результатів досліджень; підготовці статті до друку).
 7. **Pavlyuk N.**, Dmytriv G., Pavlyuk V., Chumak I., Indris S., Schwarz B., Ehrenberg H. (2022). MgMn₄Ga₁₈: a novel three-shell gallium cluster structure. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 78(8), 455-461. (Scopus, Q3). (Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень: синтез сплаву, фазовий аналіз, одержання монокристала та збір дифракційних даних на рентгенівському дифрактометрі, уточнення кристалічної структури, проведення кристалохімічного аналізу окрім розрахунків електронної структури, дослідження фізичних властивостей; інтерпретації результатів досліджень; підготовці статті до друку).
 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). (Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень: синтез великої частини сплавів, зйомка на рентгенівському порошковому дифрактометрі, уточнення кристалічної структури, проведення кристалохімічного аналізу окрім розрахунків електронної структури; інтерпретації результатів досліджень; підготовці статті до друку).

7. Апробація основних результатів дослідження на конференціях, симпозіумах, семінарах тощо

1. **Pavlyuk N.**, Dmytriv G., Pavlyuk V., Ehrenberg H. 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. New cubic phases in the Mg–Ni–Ga system. Coll. abs. XIV Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd., September 22–26, 2019. – Lviv, Ukraine, 2019. – P. 111.
3. **Pavlyuk N.**, Dmytriv G., Ciesielski W., Pavlyuk V., Ehrenberg H. 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, – 17-19 June 2020, – Lviv. – 2020.
4. **Pavlyuk N.**, Dmytriv G., Ciesielski W., Pavlyuk V. Crystal structure of the novel MgT_6Ga_6 (T=Ni, Pd) ternary compounds. International Conference on Solid Compounds of Transition Elements SCTE 2021, 12-15 April 2021, Wrocław, Poland, 202.
5. **Pavlyuk N.**, Dmytriv G., Ciesielski W., Pavlyuk V. 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 року. Н17.
6. **Pavlyuk N.**, Dmytriv G., Pavlyuk V., Indris S., Schwarz B. $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$: new structural type with three core-shell cluster packing. 33rd European Crystallographic Meeting: Book of abstracts, Versailles, France, August 23-27, 2022 – 2022. – P. 498-499.
7. **Pavlyuk N.**, Dmytriv G., Pavlyuk V., Ehrenberg H. 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 – 2022. – 12.
8. **Pavlyuk N.**, Dmytriv G., Pavlyuk V. A new ternary derivative of the Laves phases in the Mg-Co-Ga system. XIX Наукова конференція "Львівські хімічні читання - 2023".

8. Наукове значення виконаного дослідження із зазначенням можливих наукових галузей та розділів програм навчальних курсів, де можуть бути застосовані отримані результати

Наукова цінність роботи полягає в одержанні вагомих результатів, що стосуються синтезу нових сплавів на основі магнію, визначення кристалічної структури сполук та їх фізичних і електрохімічних властивостей. На основі результатів дослідження визначено галузі практичного використання окремих інтерметалічних сполук.

Отримані результати розширюють та доповнюють теоретичні та практичні аспекти неорганічної хімії та матеріалознавства і можуть бути використані в навчальній та довідковій літературі, а також у навчальних дисциплінах з неорганічної хімії, кристалохімії та спеціальних дисциплін пов'язаних із матеріалознавством, які викладаються для студентів природничих спеціальностей закладів вищої освіти України.

Результати дослідження сплавів магнію та інтерметалічних сполук уведено в лекційний курс та лабораторний практикум дисципліни “Нові матеріали на основі інтерметалічних сполук”. Також результати роботи можуть бути використані в таких курсах як “Металознавство”, “Функціональні матеріали”, “Фізичні властивості неорганічних матеріалів”, “Вибрані розділи кристалохімії інтерметалічних сполук” та “Визначення електронної структури”

9. Практична цінність результатів дослідження із зазначенням конкретного підприємства або галузі, де вони можуть бути застосовані

Практичне значення одержаних результатів полягає у тому, що результати роботи можуть бути використані під час дослідження взаємодії компонентів у споріднених системах та пошуку нових тернарних інтерметалічних сполук. На основі наведених у роботі даних можна прогнозувати взаємодію компонентів у споріднених системах за участю магнію, 3d-металів та р-елементів. Деякі з одержаних результатів (ізотермічні перерізи діаграм стану, кристалічна, електронна структури сполук та фізичні властивості) можуть бути використані під час викладання фахових навчальних дисциплін. Дані про фазові рівноваги та кристалічні структури сполук, що утворюються в досліджених системах, можуть стати основою для розробки новітніх функціональних матеріалів, а саме як магнітні матеріали та новітні хімічні джерела енергії. Експериментальні масиви даних можуть бути використані для пошуку оптимальних характеристик нових матеріалів, а також як довідковий матеріал для науковців у галузі неорганічної хімії, хімії твердого тіла і матеріалознавства. Кристалографічні характеристики та масиви дифракційних даних поміщені у міжнародну базу даних Кембриджський центр кристалографічних даних (CCDC).

Деякі з матеріалів є попередньо придатними до використання як магнітні матеріали, сплави-накопичувачі водню та електроди в металогідридних акумуляторах. Окремі сполуки володіють такими квантовими властивостями, як надпровідність, і можуть бути основою створення квантових матеріалів.

10. Оцінка структури дисертації, її мови та стилю викладення

Дисертація за структурою, мовою та стилем викладення відповідає вимогам МОН України. Дисертацію заслухано та обговорено на фаховому семінарі кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка (протокол № 15/6 від 30 червня 2023 року). Під час обговорення дисертації суттєвих зауважень, які стосуються суті роботи, не було висловлено.

Дисертаційна робота Павлюка Назара Володимировича «Взаємодія магнію із літієм, d-металами (Mn, Fe, Co, Ni) та p-елементами (Al, Ga, Ge, Sn)» є завершеною науковою працею у межах поставлених завдань, в якій виконано дослідження нових сплавів на основі магнію, кристалічної структури інтерметалічних сполук та їхніх фізико-хімічних властивостей.

Основні результати роботи відображено у 8 наукових статтях, які опубліковано у закордонних наукових фахових виданнях, включених до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science, в тому числі 6 статей у виданнях, що належать до першого-третього квартилів (Q1–Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports.

Отже, можна зробити такі висновки щодо поданої дисертаційної роботи:

1. За актуальністю обраної теми, обсягом, достовірністю та рівнем апробації отриманих результатів, науковою новизною, обґрунтованістю висновків, практичною цінністю дисертаційна робота Павлюка Н.В. «Взаємодія магнію із літієм, d-металами (Mn, Fe, Co, Ni) та p-елементами (Al, Ga, Ge, Sn)» відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та п. 6 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44 з наступними змінами.

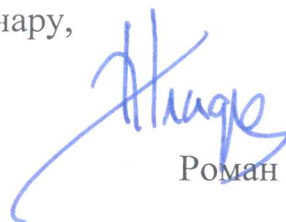
2. Дисертація відповідає спеціальності 102 «Хімія» (галузь знань 10 «Природничі науки»).

3. Наукові праці Павлюка Назара Володимировича, опубліковані за результатами дисертаційної роботи, за кількістю та якістю відповідають п.п. 8-9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про

присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44 з наступними змінами.

4. Дисертація «Взаємодія магнію із літієм, d-металами (Mn, Fe, Co, Ni) та р-елементами (Al, Ga, Ge, Sn)» Павлюка Назара Володимировича рекомендується для подання до розгляду та захисту у спеціалізованій вченій раді.

Головуючий на засіданні фахового семінару,
завідувач кафедри неорганічної хімії
академік НАН України,
професор



Роман ГЛАДИШЕВСЬКИЙ

30.06.2023 року

*Підпис академіка НАН України,
професора Романа Гладішевського засвідчую.*

Вчений секретар
Львівського національного
університету імені Івана Франка,
доцент



Ольга ГРАБОВЕЦЬКА