

До разової спеціалізованої ради ДФ35.051.113
Львівського національного університету
імені Івана Франка
м. Львів, вул. Університетська, 1

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертацію

Павлюка Назара Володимировича

“Взаємодія магнію із літієм, *d*-металами (Mn, Fe, Co, Ni) та
p-елементами (Al, Ga, Ge, Sn)”,

подану на здобуття ступеня доктора філософії

з галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”

Актуальність дослідження. Синтез сполук з корисними функціональними властивостями є актуальним завданням сучасної науки, а взаємозв’язки між хімічним складом, кристалічної структурою і властивостями творять ефективний інструмент цілеспрямованого пошуку матеріалів з необхідним комплексом властивостей. У центрі досліджень дисертаційної роботи є сплави магнію, який широко використовують як компонент матеріалів для покращення механічних характеристик, підвищення корозійної стійкості та для створення надлегких сплавів, які також зарекомендували себе як перспективні елементи хімічних джерел струму у металогідридних та магній-іонних акумуляторах. Як легкий метал магній заслуговує на особливу увагу з огляду на матеріали для накопичення водню, адже ця властивість дозволяє отримати гідриди з винятково високою гравіметричною ємністю водню – до 9 мас. %. Відтак, тематика дослідження є актуальною і відповідає спеціальності 102 “Хімія”.

Робота відповідає тематиці кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, і окремі результати були отримані в ході виконання держбюджетних тем: “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 (2021-2023 рр.) та “Нові моно-, полі-, нанокристалічні матеріали подвійного призначення для акумуляторів, накопичувачів водню, сенсорної техніки та електроніки” (2023-2025 рр.).

Ступінь наукової обґрунтованості результатів, сформульованих в роботі, їхня наукова новизна. Дисертаційна робота Павлюка Н.В. містить нові експериментальні результати, достовірність яких не викликає сумнівів, а зроблені висновки є належно обґрунтованими. Вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем Mg-{Mn, Co, Ni}-Ga за температури відпалу 200°C, у досліджених та споріднених системах підтверджено існування 14 та синтезовано 38 нових інтерметалічних сполук, склад яких верифіковано методами скануючої електронної мікроскопії та локального рентгеноспектрального аналізу, а кристалічну структуру – встановлено методами монокристалічної та порошкової рентгенівської дифракції. Серед досліджених сполук – вісім представників нових структурних типів (Mg_{9-x}Ni₆Ga_{14-y}, MgCo₂Ga₅, MgCoGa₂, Mg_{0,74}CoGa_{0,52}, Mg_{0,49}CoGa_{0,15}, Mg₂MnGa₃, MgMn₄Ga₁₈, Mg₆Li₂₀Cu₁₃Al₄₂). Для фаз MgNi_{1,25}Ga_{0,75}, MgNiGa, Mg₂NiGa₃, MgCo_{1,25}Ga_{0,75}, MgCoGa₂ здійснено газове гідрування і для фази MgNi_{1,25}Ga_{0,75} – електрохімічне гідрування. Електрохімічні дослідження сполук зі структурою типу фаз Лавеса вказали на високу розрядна ємність (до 80 мА·год/г) у процесі електрохімічного гідрування та легку активацію електроду, що робить їх перспективними металогідридними джерелами струму, а газовим гідруванням підтверджено їхню високу сорбційну ємність до 2,5 мас.% H₂. Встановлено особливості магнітних властивостей сполук MgMn₄Ga₁₈ та Mg₂Mn₂Al. Здійснено розрахунки електронної густини сполук та проаналізовано хімічний зв'язок у них. Виокремлена група сполук, які належать до класу кластерних структур і для яких встановлена структура триоболонкових кластерів [MgGa₁₆@Ga₃₂@Ga₄₀] у сполуці MgMn₄Ga₁₈; [Ni₆Ga₆@Mg₂₀@Ni₁₈Ga₄₂] у Mg_{9-x}Ni₆Ga_{14-y}; [Mg₆@Ni₁₂Ga₆@Mg₃₆] у Mg₃Ni₂Ga та [CuAl₁₂@Li₂₀Cu₁₂@Al₆₀] у Mg₆Li₂₀Cu₁₃Al₄₂. Вперше встановлено два типи нових поліедрів: 32-вершинник (ікогексаедр) та 40-вершинник (пентаконтаяктуаедр). Обговорення та висновки є логічними та послідовними.

Робота оформлена на належному рівні, а достовірність результатів не викликає сумнівів, оскільки робота виконана з використанням сучасних комплементарних методів та унікального інструментарію і фахового програмного забезпечення у провідних наукових центрах України, Німеччини та Польщі (Львівський національний університет імені Івана Франка, Технологічний Інститут м. Карлсруе, Німеччина, та Університет імені Яна Длугоша, Ченстохова, Польща).

Структура і зміст дисертації. Результати дисертації відображені у 8 наукових публікаціях у періодичних виданнях, індексованих наукометричними базами Scopus, та Web of Science (серед них 3 у виданнях, що належать до квартилю

Q1, 1 – Q2 та 4 – Q3) та матеріалах і тезах 8 доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Дисертаційна робота складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (175 пунктів) і двох додатків. Загальний обсяг дисертації – 199 сторінок.

Анотація за змістом повністю відповідає представленій дисертаційній роботі.

У *вступі* приведені обґрунтування актуальності теми, сформульовано мету, завдання, об'єкт і предмет дослідження, перераховано використані методи, а також окреслено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, виділено особистий внесок здобувача та відомості про апробацію результатів роботи.

У *першому розділі* приведено огляд літературних відомостей про споріднені подвійні системи Mg–{Mn, Fe, Co, Ni, Al, Ga, Ge, Sn, Li}, про сполуки, що утворюються у споріднених потрійних системах Mg–{Mn, Fe, Co, Ni}–{Al, Ga, Ge, Sn}, та відомі гідриди систем Mg–{Mn, Fe, Co, Ni, B, Al, Ga, Li}–H та Mg–Li–Al–H. Розділ завершується висновками та обґрунтуванням вибору завдань дисертаційної роботи.

У *другому розділі* описано методику проведення експериментального дослідження: синтез та термічна обробка сплавів, рентгеноструктурний аналіз методом монокристалу та порошку, скануюча електронна мікроскопія та локальний рентгеноспектральний аналіз, електрохімічне гідрування зразків та дослідження електрохімічних властивостей, газове гідрування зразків, дослідження густини сплавів, вимірювання магнітних властивостей та розрахунок електронної структури і розподілу густини електронних станів.

У *третьому розділі* приведено результати дослідження фазових рівноваг у системах Mg–{Ni, Co, Mn}–Ga за температури відпалу 200°C у повному концентраційному інтервалі, часткового дослідження систем Mg–{Mn, Fe, Co, Ni}–{Al, Ge, Sn}, Mg–Fe–Ga, Mg–Li–Al, Mg–Li–Cu–{Al, Ga, Si, Ge}, прецизійного дослідження кристалічних структур тернарних фаз Mg₉Ni₆Ga₁₄, Mg₃Ni₂Ga, MgCo₂Ga₅, MgNi₂Ga₅, MgCoGa₂, MgMn₄Ga₁₈, Mg₂MnGa₃, MgNi₆Ga₆, MgMn₆Ge₆, MgMn₆Sn₆, Mg₂Mn₂Al, Mg₂Mn₂Ga, фаз Лавеса MgNi_{1,25}Ga_{0,75}, MgNiGa, Mg₂NiGa₃, MgCoGa, Mg_{0,74}CoGa_{0,52}, Mg_{0,49}CoGa_{0,15}, тетравної фази Mg₆Li₂₀Cu₁₃Al₄₂, твердих розчинів MgCo_{2-x}Ga_x, Mg_{1-x}Co_{2-y}Ga_{x+y} і Mg_{1-x}Co_{2-y}Ga_{x+y}, розрахунку електронних структур сполук Mg₂MnGa₃, MgNi₆Ga₆, Mg₂NiGa₃, газового гідрування фаз MgNi_{1,25}Ga_{0,75}, MgNiGa, Mg₂NiGa₃, MgCo_{1,25}Ga_{0,75}, MgCoGa₂, електрохімічного гідрування фази MgNi_{1,25}Ga_{0,75}, дослідження магнітних властивостей інтерметалідів MgMn₄Ga₁₈ та Mg₂Mn₂Al

У четвертому розділі приведено загальне обговорення результатів дослідження. Зокрема, виокремлені особливості діаграм стану досліджених систем, продемонстровано тенденцію до кластероутворення у кристалічних структурах сполук на основі магнію та літію, виведено структурні взаємозв'язки між новими похідними фаз Лавеса, проаналізовано особливості електронної структури та хімічного зв'язку в досліджених фазах, проінтерпретовано гідрогенсорбційні властивості фаз з огляду на їхній склад та кристалічну структуру.

Роботу завершують обґрунтовані *висновки* та *список літературних джерел*.

Робота містить 2 додатки, один з яких містить відомості про міжатомні віддалі у досліджених сполуках і другий – перелік праць здобувача та відомості про апробацію результатів.

Практичне значення наукових результатів полягає у отриманні відомостей для керованого синтезу сполук з функціональними властивостями. Встановлені залежності сприяють цілеспрямованому пошуку нових матеріалів – ефективних акумуляторів водню та матеріалів для електродів металогідридних джерел струму. Кристалографічні характеристики та масиви дифракційних даних досліджених сполук внесені у міжнародну базу даних Кембриджський центр кристалографічних даних (CCDC) Висвітлені у дисертаційній роботі результати мають потенціал стати цінним довідниковим матеріалом для фахівців у галузі неорганічної хімії, хімії твердого тіла та гідридного матеріалознавства.

Відомості про дотримання академічної доброчесності. У дисертації та наукових публікаціях Павлюка Н.В. відсутні порушення академічної доброчесності.

Зауваження до дисертації.

1. У розділі “Методика експерименту” зазначено, що “Термічна обробка сплавів полягала у гомогенізуючому відпалюванні при 200–400 °С ... впродовж одного-двох тижнів”, і далі – “Час відпалу встановлювався експериментально і становив від 100 годин”. У роботі не зазначені критерії вибору параметрів термічної обробки сплавів. Для фаз систем Mg–{Mn, Fe, Co, Ni}–{Al, Ge, Sn} доцільно вказати температуру та час відпалу. Натомість, для сполуки Mg₂MnGa₃ приведені параметри елементарної комірки після відпалу за температури 200°C (с. 70) та 400°C (с. 96) ідентичні.

2. Автор зазначає, що кристалічну структуру сполуки MgCoGa_2 розшифровано у двох просторових групах: $P2_1/c$ (стандартна установка) і $P2_1/n$ (нестандартна установка) (с. 84). Коректно стверджувати, що мова іде про одну просторову групу, але різні установки.
3. Автор описує кристалічну структуру сполук $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Al}$ і $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Ga}$ у структурному типі $\beta\text{-Mn}$ (с. 106). З літератури відома його впорядкована бінарна похідна Mg_3Ru_2 , де положення $8c$ і $12d$ зайняті атомами різних сортів, а атоми Mg розташовані у положенні $12d$. Натомість, у запропонованій дисертантом моделі атоми Mg займають положення $8c$, тоді як статистична суміш Mn і $\text{Al}(\text{Ga}) - 12d$. Чи розглядав автор інший розподіл атомів між положеннями? Чим можна пояснити відносно вузьку область гомогенності цих сполук і склад, близький до стехіометричного, попри утворення статистичної суміші?
4. Побажанням до роботи є доповнення її результатами структурного аналізу продуктів гідрування та термічної десорбції синтезованих гідридів. Автор стверджує, що з 2,2 мас. % H у гідриді сполуки $\text{MgNi}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$ десорбується водень, кількістю 1,9 мас. %. Чи може це свідчити про частковий розклад вихідного інтерметаліду та утворення стабільного простішого гідриду? Як автор оцінює реверсивність процесу гідрування-дегідрування у цьому випадку?
5. Значення магнітного моменту (μ_{m}) на графіках його температурної залежності для фази $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Al}$ не репрезентативне (с. 140, 141): його варто нормалізувати до кількості моль речовини, маси або 1 формульної одиниці (чи 1 магнітного атома), щоб оцінити абсолютну величину магнітного моменту. Наявність структурного неупорядкування за участю атомів Mn не сприяє виникненню дальнього порядку. Чи розглядав автор можливість ознак поведінки спінового скла з урахуванням задекларованої структурної неупорядкованості?
6. Дискусійним виглядає твердження автора в розділі Обговорення (с. 165), що “Фізичні та хімічні властивості матеріалів у твердому стані перш за все залежать від кристалічної будови сполук що, своєю чергою, обумовлено типом хімічного зв'язку в даній сполуці.” Не менш важливим є вплив природи хімічних елементів, які утворюють ту чи іншу хімічну сполуку.
7. Низка зауважень стосується стилістики та оформлення роботи. Так, слід уникати одночасного вживання термінів гідрування/наводнення/наводнювання, поліедри/многогранники, Бернігаузена/Барнігаузена тощо.

У роботі присутні неусталені терміни: “конгруентно утворюється” (с. 30), “ліквідус ... точно вимірний” (с. 31), “інтерметалічні з’єднання” (с. 58), “структура ... кристалізується” (с. 76), “щільність струму” (с. 132) тощо. В окремих випадках підпис до ілюстрації не відповідає змісту (напр. рис. 1.2, рис. 1.8, табл. 3.27)

Втім, зазначені зауваження та застереження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Висновок щодо відповідності дисертації встановленим нормам.

Вважаю, що дисертація Павлюка Назара Володимировича “Взаємодія магнію із літієм, *d*-металами (Mn, Fe, Co, Ni) та *p*-елементами (Al, Ga, Ge, Sn)” є цілісною і завершеною науковою працею, виконаною на високому науковому рівні, отримані результати є достовірними, висновки – обґрунтованими, і мають важливе значення для хімії неорганічних сполук.

Дисертаційна робота відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. “Про затвердження Вимог до оформлення дисертації” (з наступними змінами) та “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 №44 від 12 січня 2022, а її автор, Павлюк Назар Володимирович, заслуговує присудження йому ступеня доктора філософії у галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”.

Рецензент –

старший науковий співробітник

кафедри неорганічної хімії

Львівського національного університету

імені Івана Франка,

кандидат хімічних наук, старший дослідник

Христина МІЛІАНЧУК