

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 тематики дослідження

Фундаментальні дослідження фазових рівноваг у багатокомпонентних металічних системах, а також визначення кристалічної та електронної структури сполук, які в них утворюються і їхніх властивостей, є основою для розробки нових функціональних матеріалів. Надлегкі сплави на основі магнію широко використовують в різних галузях промисловості, зокрема авіаційній, автомобільній, металургійній, завдяки покращеними механічним властивостям та високою корозійною стійкістю. Крім того, перспективним є використання матеріалів на основі магній-вмісних сплавів як накопичувачів водню і як електродів для метал-гідридних та магній-іонних акумуляторів. Тому актуальність тематики дисертаційної роботи Павлюка Н.В., присвяченої дослідженню взаємодії магнію з літієм, *3d*-перехідними металами (Mn, Fe, Co, Ni) та *p*-елементами III та IV груп, визначенню кристалічної та електронної структури нових інтерметалічних сполук, здійсненню їхнього кристалохімічного аналізу, а також визначенню параметрів їхніх воденьсорбційних, електрохімічних і магнітних властивостей, не викликає сумнівів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами

Дисертаційна робота є частиною систематичних досліджень кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, і виконана в межах таких держбюджетних науково-дослідних 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, номер державної реєстрації 0123U100599 (2023-2025 рр.).

Частину експериментальних досліджень проведено в Технологічному Інституті м. Карлсруе (Німеччина) в рамках програми Німецької служби академічних обмінів DAAD, та в Університеті Яна Длугоша (м. Ченстохова, Польща) в рамках програми Польського національного агентства з питань академічного обміну NAWA.

Наукова новизна одержаних результатів

У результаті виконання дисертаційного дослідження, Павлюк Н.В. вперше побудував ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Mg–Mn–Ga, Mg–Co–Ga і Mg–Ni–Ga при 200°C; у системах Mg–{Mn,Fe,Co,Ni}–{Al,Ga,Ge,Sn} та Mg–Li–Cu–{Ga,Al,Ge,Sn} вперше синтезував 38 інтерметалічних сполук і визначив їхні області гомогенності та кристалічні структури, розшифрував 8 нових структурних типів; на основі кристалохімічного аналізу вперше виділив і описав два типи нових поліедрів: 32-вершинник (ікогексаедр) та 40-вершинник (пентаконтаяктуаедр). На основі експериментальних результатів встановлено особливості взаємодії компонентів у досліджених потрійних системах, здійснено порівняльний аналіз досліджених систем між собою та зі спорідненими, а також виведено кристалохімічні закономірності синтезованих сполук.

Практичне значення одержаних результатів

Результати дисертаційної роботи Павлюка Н.В. дають можливість прогнозувати взаємодію компонентів в інших, ще не досліджених системах за участю магнію, *d*-металів та *p*-елементів. Відомості про фазові рівноваги та кристалічні структури сполук можуть слугувати основою для розробки нових функціональних матеріалів, можуть бути використані під час викладання фахових навчальних дисциплін, а також як довідниковий матеріал для спеціалістів у галузі неорганічної хімії, кристалохімії і матеріалознавства. Кристалографічні характеристики та масиви дифракційних даних трьох синтезованих сполук поповнили міжнародну базу даних Кембриджського центру кристалографічних даних (CCDC): MgCo₂Ga₅ (№ 2004871), MgNi₂Ga₅ (№ 2004872), Mg₂MnGa₃ (№ 2184805). На основі результатів дослідження магнітних, воденьсорбційних та електрохімічних властивостей окремі сполуки

визнані придатними до використання як магнітні матеріали, матеріали для систем накопичення і зберігання водню та анодні матеріали для хімічних джерел струму.

Структура, зміст та основні результати дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Павлюка Н.В. викладена на 199 сторінках машинописного тексту і складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку використаних літературних джерел (175 найменувань) та двох додатків, один з яких містить список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету та задачі дослідження, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі представлено літературні відомості про подвійні системи $Mg-\{Mn, Fe, Co, Ni, Al, Ga, Ge, Sn, Li\}$, потрійні системи $Mg-\{Mn, Fe, Co, Ni\}-\{Al, Ga, Ge, Sn\}$, подано відповідні діаграми стану, а також наведено кристалографічні характеристики сполук, що в них утворюються. Також описано воденьсорбційні властивості інтерметалідів магнію систем $Mg-\{Mn, Fe, Co, Ni, B, Al, Ga, Li\}$ та $Mg-Li-Al$. Здійснено аналіз та систематизацію літературних відомостей.

У другому розділі описано вихідні матеріали, методи синтезу та дослідження, використані у роботі.

У третьому розділі роботи приведені результати дослідження: ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем $Mg-\{Mn, Co, Ni\}-Ga$ при $200^\circ C$, кристалічні структури тернарних сполук у системах $Mg-\{Mn, Fe, Co, Ni\}-\{Al, Ga, Ge, Sn\}$, $Mg-Li-Al$, $Mg-Li-Cu-\{Al, Ga\}$ і $Mg-Li-Cu-Al-\{Ge, Sn\}$, електронні структури сполук Mg_2MnGa_3 , $MgNi_6Ga_6$ і Mg_2NiGa_3 , результати газового і електрохімічного гідрування сполук зі структурами фаз Лавеса, газового гідрування сполуки $MgCoGa_3$ і вимірювання магнітних властивостей сполук $MgMn_4Ga_{18}$ і Mg_2Mn_2Al . Загалом, побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану при $200^\circ C$ в повному концентраційному інтервалі для трьох потрійних систем, підтверджено існування та встановлено області гомогенності 14 інтерметалідів, визначено кристалічну структуру 38 нових сполук, розшифровано 8 нових структурних типів.

В четвертому розділі проведено обговорення результатів експерименту, проаналізовано фазові рівноваги та кристалічні структури сполук у потрійних

системах $Mg-\{Mn,Fe,Co,Ni,Cu\}-\{Al,Ga,In,Tl,Si,Ge,Sn,Pb\}$, розглянуто кристалохімічні закономірності досліджених сполук, особливості хімічного зв'язку у структурі сполуки $MgCoGa_2$, а також наведено взаємозв'язок між хімічним складом, кристалічною структурою і воденьсорбційними властивостями синтезованих сполук.

У висновках наведено основні результати, які забезпечують наукову новизну роботи.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, результатів та висновків, сформульованих в роботі

Наукові положення і результати, структуровано представлені у відповідних розділах дисертаційної роботи, є добре обґрунтованими. Під час виконання та оформлення роботи здобувач опрацював літературні відомості за тематикою досліджень, детально описав та проаналізував світовий досвід і сучасний стан проблеми. Основні результати, отримані здобувачем та винесені на захист, повністю відповідають меті та завданням роботи. Достовірність одержаних результатів не викликає сумнівів і засвідчується використанням комплексу сучасних методів та інструментарію наукових досліджень, а також загальновизнаного фахового програмного забезпечення. Висновки чітко сформульовані і повною мірою обґрунтовані в тексті дисертаційної роботи. Основні наукові результати неодноразово обговорювали на наукових семінарах кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, на щорічних звітних наукових конференціях Львівського національного університету імені Івана Франка, були представлені на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях, опубліковані у фахових наукових виданнях, що підтверджує їхню достовірність.

Повнота викладення матеріалу дисертації у наукових публікаціях

Основні наукові результати дисертаційної роботи Павлюка Н.В. опубліковані у 8 наукових статтях у виданнях, які індексуються в міжнародних наукометричних базах даних WoS та Scopus (квартилів Q1-Q3 згідно з класифікацією SCImago Journal Rank), а також у тезах 8 доповідей на міжнародних і вітчизняних наукових конференціях. Публікації відображають основний зміст дисертаційної роботи.

Відомості про дотримання академічної доброчесності

У дисертаційній роботі “Взаємодія магнію із літієм, *d*-металами (Mn, Fe, Co, Ni) та *p*-елементами (Al, Ga, Ge, Sn)” та наукових публікаціях Павлюка Н.В. відсутні порушення академічної доброчесності.

Зауваження та побажання до змісту та оформлення дисертації

1. У Розділі 1 “Літературний огляд” приведено характеристику 9 подвійних систем з Mg, які, як зазначено, “обмежують досліджені потрійні системи”. Не зрозуміло, чому не описано системи {Mn,Co,Ni}-Ga, які теж обмежують потрійні системи Mg-{Mn,Co,Ni}-Ga, для яких автор побудував ізотермічні перерізи діаграм стану при 200°C.
2. В дисертаційній роботі не аргументовано вибір температури 200°C для побудови ізотермічних перерізів діаграм стану потрійних систем Mg-{Mn,Co,Ni}-Ga. Також, не пояснено, яким чином експериментально визначали оптимальний час відпалу (стор. 50) і чи достатньо було двотижневого відпалу сплавів системи Mg-Co-Ga, як зазначено на стор. 65, для досягнення повної гомогенізації сплавів.
3. Не зрозуміло, яким чином встановлювали межі рідкої фази на основі Ga на побудованих ізотермічних перерізах діаграм стану (рис. 3.1, 3.3, 3.5). Також, варто було б пояснити, на основі яких даних визначали двофазні рівноваги з рідиною.
4. Твердження “Багаті Ga сплави (понад 90 ат.% Ga) містять рідку фазу” (стор. 63) не відповідає рисунку 3.1, оскільки рідка фаза присутня в дещо більшій області системи Mg-Ni-Ga, яка включає трифазну рівновагу $Mg_2Ga_{5-x}Ni_x-Ni_{0,97}Ga_{3,62}-Ga$ при 200°C. Крім того, на рисунку 3.1 не зображено складу жодного сплаву з вмістом Ga понад 90 ат.%.
5. Варто було б пояснити, яким чином підтверджували існування, склад і кристалічну структуру бінарних сполук при 200°C у системах Mg-{Mn,Co,Ni}-Ga (рис. 3.1, 3.3, 3.5).
6. Автор констатує, що “при 200°C підтверджено існування раніше описаних фаз $MgNi_{1,25}Ga_{0,75}$ і $MgNi_{1,6}Ga_{0,4}$ ” (стор. 61), однак, на ізотермічному перерізі діаграми стану системи Mg-Ni-Ga (рис. 3.1) сполуки складу $MgNi_{1,6}Ga_{0,4}$ не зображено, а сполука складу $MgNi_{1,25}Ga_{0,75}$ (τ_1) має відмінну кристалічну структуру (табл. 3.1), порівняно з літературними відомостями (табл. 1.7).
7. Кристалічну структуру більшості синтезованих інтерметалідів визначено рентгенівським дифракційним методом монокристалу. Чи здійснював автор спроби уточнення параметрів структури цих сполук за даними рентгенівської

порошкової дифракції для підтвердження стабільності сполук при температурі дослідження у масивних зразках?

8. Варто було б здійснити рентгенофазовий аналіз зразків за допомогою рентгенівської порошкової дифракції після десорбції водню, що дало б змогу дослідити еволюцію зразків під час процесів “гідрування–дегідрування–рекомбінація (сегрегація)”.
9. У тексті дисертаційної роботи зустрічаються описки, неточності, невдалі висловлювання і терміни, наприклад:
 - на рис. 1.2 замість діаграми стану системи Mg–Fe зображено діаграму стану системи Mg–Co;
 - висловлювання “номінальний склад” краще замінити на “вихідний склад”;
 - замість терміну “параметр теплового коливання атома” коректніше вживати “параметр зміщення атома”;
 - терміни “періоди комірки” і “параметри ґратки” є некоректними, оскільки періодичністю характеризується ґратка а елементарна комірка, як ізольований паралелепіпед, характеризується параметрами;
 - однотипні таблиці і рисунки не стандартизовані, що дещо утруднює сприйняття матеріалу.

Наведені зауваження і побажання не є суттєвими, не стосуються достовірності наукових положень, результатів та висновків, приведених у роботі і не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Висновок щодо відповідності роботи встановленим вимогам.

Дисертаційна робота Павлюка Назара Володимировича “Взаємодія магнію із літієм, *d*-металами (Mn, Fe, Co, Ni) та *p*-елементами (Al, Ga, Ge, Sn)”, подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”, є завершеним науковим дослідженням, спрямованим на дослідження фізико-хімічної взаємодії магнію із літієм, *3d*-перехідними металами (Mn, Fe, Co, Ni) та *p*-елементами III та IV груп, становлення кристалічної структури нових інтерметалічних сполук, проведення їхнього кристалохімічного аналізу, вимірювання їхніх властивостей з метою створення нових матеріалів з високою воденьсорбційною ємністю, придатних до використання у системах зберігання водню, в метал-гідридних батареях, а також як перспективних магнітних матеріалів. Робота оформлена українською мовою з використанням фахової наукової термінології, матеріал подано в логічній послідовності. Робота містить низку нових, актуальних та достовірних

результатів. У роботі та наукових публікаціях немає порушень академічної доброчесності.

Вважаю, що за актуальністю, новизною, практичним значенням та обсягом результатів 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” (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 12.01.2022 р., а її автор, Павлюк Назар Володимирович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”.

Рецензент:

кандидат хімічних наук, старший дослідник,

старший науковий співробітник

кафедри неорганічної хімії

Львівського національного університету

імені Івана Франка

Ярослав ТОКАЙЧУК