

РІШЕННЯ СПЕЦІАЛІЗОВАНОЇ ВЧЕНОЇ РАДИ ПРО ПРИСУДЖЕННЯ СТУПЕНЯ ДОКТОРА ФІЛОСОФІЇ

Спеціалізована вчена рада ДФ 35.051.113 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів, прийняла рішення про присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія» на підставі прилюдного захисту дисертації «Взаємодія магнію із літієм, *d*-металами (Mn, Fe, Co, Ni) та *p*-елементами (Al, Ga, Ge, Sn)» 07 вересня 2023 року.

Павлюк Назар Володимирович, 05.06.1996 року народження, громадянин України, освіта повна вища. У 2019 році закінчив хімічний факультет Львівського національного університету імені Івана Франка, отримав повну вищу освіту за спеціальністю «Хімія», здобув ступінь магістра та отримав кваліфікацію «Хімік. Викладач».

Навчається в аспірантурі на кафедрі неорганічної хімії в Львівському національному університеті імені Івана Франка, форма навчання очна (денна) з 09.2019 р. по даний час.

Дисертацію виконано на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів.

Науковий керівник: **Дмитрів Григорій Степанович**, кандидат хімічних наук, доцент, декан хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Здобувач має 16 наукових публікацій за темою дисертації, з них 8 статей у періодичних наукових виданнях інших держав (усі індексуються у наукометричних базах Scopus та Web of Science), 0 статей у наукових фахових виданнях України, 0 монографій:

1. **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).
2. **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).
3. **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).

У дискусії взяли участь голова і члени спеціалізованої вченої ради та присутні на захисті фахівці:

1. Бабіжецький Володимир Станіславович, доктор хімічних наук, старший дослідник, провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, висловив зауваження:

1. Автор вживає позначення EDS/WDS для методів кількісного аналізу, проте у переліку умовних позначень вказує лише на EDS як енергодисперсійну спектроскопію. Метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії EDS чи EDX є спорідненим але дещо відмінним від методу WDS (дисперсійна рентгенівська спектроскопія за довжиною хвилі). Метод WDS вимагає іншого у порівнянні до методу EDX устаткування і підходу при виконанні аналітичних задач. Таким чином, не зрозуміло який із цих двох методів рентгенівської спектроскопії і у якому випадку було використано для аналізів - метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS, EDX) чи метод дисперсійної рентгенівської спектроскопії за довжиною хвилі (WDS)?

2. Ізотермічний переріз системи Mg-Mn-Ga при 200 °C представлений не зовсім коректно. Тернарні сполуки у таблиці і у тексті з областями гомогенності ($\tau_1, \tau_4, \tau_5, \tau_6$) представлені як сполуки точкового складу, а на рисунку ізотермічного перерізу вказано їхні області гомогенності.

3. У описі розділу 3.2.4 та наведених параметрах розрахунку кристалічної структури нового структурного типу $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ не пояснено аномально високі значення $U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$ та анізотропних теплових коливань U_{11} та U_{22} атомів Ga2 (ПСТ 2h). Згідно розділу 3.1.3. і наведеного ізотермічного перерізу системи Mg-Mn-Ga, для сполуки $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ існує область гомогенності, межі якої не встановлені, проте позначені на перерізі. Для коректного представлення нового структурного типу $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ необхідно уточнити коефіцієнт заповнення позиції атомами Ga2, чи пояснити приведені для нього у таблицях аномальні параметри теплових коливань.

4. Які спектри значень величин енергій металічних і ковалентних зв'язків бралися автором до уваги при описі кластерів у інтерметалідах на основі магнію і літію?

2. Пірський Юрій Кузьмич, доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник, завідувач лабораторії матеріалів електрохімічної енергетики Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України, надав позитивний відгук із зауваженнями:

1. На стор. 5 дисертації приведено: "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'ятиконтрактаедр $[\text{Ga}_{40}]$. Таким чином, триоболонковий кластер можна представити у вигляді $[\text{MgGa}_{16}@\text{Ga}_{32}@\text{Ga}_{40}]$ ". Очевидно, що має місце описка, тому що кількість атомів галію в першій координаційній сфері 6, а не 16, як вказано в формулі триоболонкового кластера.

2. Назва програми на стор. 23 наводиться кирилицею: "... а саме в рамках програми ДААД...", а на стор. 24 латиницею: "... проведено на цьому приладі в рамках програми DAAD". Бажано було б дотримуватися одного стилю.

3. Чим обумовлений вибір температури 200 °С для ізотермічного перерізу досліджених сплавів у системах Mg- { Ni, Co, Mn }-Ga (стор. 61, 68, 70)?

4. На стор. 73 наведено, що "Фактори розбіжності для $Mg_6Li_{20}Cu_{13}Al_{42}$ є: $R_p = 5,41$, $R_{wp} = 7,02$ та $\chi^2 = 1,99$; а для $Mg_6Li_{20}Cu_{13}Ga_{42}$ фази є: $R_p = 5,23$, $R_{wp} = 6,67$ та $\chi^2 = 1,84$ ". Чому такі високі значення факторів розбіжності в цьому випадку?

5. За рахунок чого відбувається абсорбція водню в досліджених сплавах (структури: пористі в решітці або специфічна упаковка атомів; склад сплавів або умови абсорбції: температура, тиск)?

6. Чи застосовувались інші методи кількісного аналізу сплавів окрім енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії EDS/WDS?

7. На стор. 118 наведено, що "Із відпаленого зразка методом механічної фрагментації виділяли монокристал неправильної форми". Чому саме такої форми монокристал використовували для досліджень на автоматичному дифрактометрі Oxford Diffraction Xcalibur з CCD детектором?

8. Якщо в роботі густина струму корозії (*icor*) визначена методом екстраполяції тафелевих залежностей, тоді на рис. 3.43. вісь ординат має бути позначена як "lg j, А/см²".

9. Підпис до рис. 3.42. "Циклічні вольтамперограми при частоті сканування 0,001 В/с", правильно було б сформулювати як "Циклічні вольтамперограми при швидкості розгортання потенціалу 0,001 В/с.

10. У дисертації присутня також незначна кількість граматичних та стилістичних недоліків, наприклад:

- на стор. 24 описка: "Інститут прикладних матеріалівб", а має бути "матеріалів";

- на стор. 29 вказано "Зміну область існування $MgNi_2$ "; очевидно описка, правильно "Зміну області існування $MgNi_2$;

- на стор. 33. вказано "Узагальнена діаграма стану, показана на влючає:...", хоча правильно було б "Показана на рис. 1.7. узагальнена діаграма стану влючає:...";

- описка в підписі до рис. 3.14. (стор. 88) "SEM рображення..." необхідно "SEM зображення...";

- у підписі до рис. 3.41 (стор. 131) треба було б вказати 25 циклів, щоб відповідало кількості циклів, приведених на рисунку;

- на стор. 133 вказано "відповідає опору електроліта – 13,52", тобто одиниці вимірювання опору не приведені, а на рис. 3.44 на осях також не вказано, в яких одиницях вимірювався опір.

3. Гумінілович Руслана Ростиславівна, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, надала позитивний відгук із зауваженнями:

1. Ст. 72 «У дисертаційній роботі ми приводимо результати подальшого модифікування сплавів Mg-Li-Al четвертим компонентом, а саме Cu з метою одержання нових тетрарних фаз. Сплави системи Mg-Li-Cu-Al синтезували із чистих металів в індукційній печі при температурі 1100 °С». Проте, у 2 розділі (вихідні

матеріали) про даний елемент Cu немає жодної згадки. Хоча, при обговоренні результатів (ст. 142) вже з'являється назва: «4.1. Особливості будови фазових діаграм в системах Mg–{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}–р-елементи».

2. У 2 розділі (Вихідні матеріали) елемент Ni згадується двічі «Для виготовлення зразків використовувались метали, які характеризуються таким вмістом основного елемента: Нікель – 99,99 ваг. %....» (ст. 49).

3. Майже в усіх раніше досліджених фазах Mg–Co/Ni–Ga координація атомів перехідних металів є ікосаедричною, тоді як у фазах $MgCo_2Ga_5$ та $MgNi_2Ga_5$ координація атомів Co та Ni тригонально-призматична. Чим це можна пояснити?

4. Для системи Mg–Ni–Ga детально пояснено, чому сполуку $MgNi_{1,25}Ga_{0,75}$ обрано для подальших досліджень. В той час, як для системи Mg–Co–Ga згадано одним реченням: «Із системи Mg–Co–Ga також для дослідження вибрали фазу Лавеса складу $MgCo_{1,25}Ga_{0,75}$ » (ст. 127). Чим зумовлено такий вибір і чому обрано сполуку саме такого складу?

5. Автору було б доцільно більш критично ставитись до термінології. Зокрема, використання термінів: локальний рентгеноспектральний аналіз (EDS) – ст. 54, тоді, як енергодисперсійна спектроскопія (EDS) – ст. 19 і електронний зондовий мікроаналіз (EDS) – ст. 85. Варто уніфікувати назви методів досліджень.

6. Є деякі термінологічні описки. Наприклад, по тексту дисертації зустрічаються позначення температури як у Кельвінах, так і у градусах Цельсія; тиску як у Па, так і у бар.

7. На ст. 33 «Узагальнена діаграма стану, показана на включас:....». Де ж показана діаграма стану?

8. На ст. 162 «У структурі сполуки $MgCoGa_2$ атоми Ga утворюють а тривимірну (3D) мережа, яка дуже схожа на атомна мережа в структурі елементарного галію». Яку мережу утворюють атоми Ga? І на яку мережу вона схожа? Варто перефразувати дане речення.

9. В тексті дисертації зустрічаються певні неточності та друкарські помилки, наприклад:

- «Досліджений новий ромбічна структурний тип $MgCo_2Ga_5$ » (ст. 6)»
- «Фазу Mg_2Mn_2Al , яка кристалізуються у структурному типі β -Mn, можна віднести до м'яких феромагнетиків» (ст. 6);
- «Особливістю магнієвих сплавів є їх висока гідрогенсорбційна смістю аж до 9 ваг.% [3], що робить їх перспективними матеріалами для накопичувачів водню» (ст. 20);
- «У нашій роботі фотографічних методів не використовували» (ст. 51);
- «Був використаний поляризований немагнітний) підхід» (ст. 59);
- «Кристалографічна параметри для тернарних фаз та твердих розчинів приведено у таблиці 3.3» (ст. 65);

«Деталі експерименті та результати уточнення приведені у табл. 3.25» (ст. 103).

4. Міліянчук Христина Юрійвна, кандидат хімічних наук, старший дослідник, старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського

національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, надала позитивну рецензію із зауваженнями:

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 °С (с. 70) та 400 °С (с. 96) ідентичні.

2. Автор зазначає, що кристалічну структуру сполуки MgCoGa₂ 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 Mg₂Mn₂Al і Mg₂Mn₂Ga у структурному типі β-Mn (с. 106). З літератури відома його впорядкована бінарна похідна Mg₃Ru₂, 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 Al(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 MgNi_{1,25}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_{Mn}) на графіках його температурної залежності для фази Mg₂Mn₂Al 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)

5. Токайчук Ярослав Олексійович, кандидат хімічних наук, старший дослідник, старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, надав позитивну рецензію із зауваженнями:

1. У Розділі 1 “Літературний огляд” приведено характеристику 9 подвійних систем з Mg, які, як зазначено, “обмежують досліджені потрійні системи”. Незрозуміло, 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.

Загальна оцінка роботи і висновок. Дисертація **Павлюка Назара Володимировича** на тему «**ВЗАЄМОДІЯ МАГНІЮ ІЗ ЛІТІЄМ, *d*-МЕТАЛАМИ (Mn, Fe, Co, Ni) ТА *p*-ЕЛЕМЕНТАМИ (Al, Ga, Ge, Sn)**» є завершеною та ґрунтовною науковою працею, що виконана з дотриманням вимог академічної доброчесності. Робота характеризується чіткістю змісту і містить обґрунтовані результати, які мають наукову новизну, значне теоретичне та практичне значення, відображають особистий внесок здобувача та достатньо повно представлені в опублікованих ним наукових працях.

Основний зміст дисертації спрямований на дослідження фізико-хімічної взаємодії магнію із літієм, *3d*-перехідними металами (Mn, Fe, Co, Ni) та *p*-елементами III та IV груп, що дало змогу автору одержати нові інтерметалічні сполуки, описати кристалохімічні особливості їхньої будови та встановити взаємозв'язки між структурою та властивостями 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.

Результати досліджень, які наведені у дисертаційній роботі, належать автору та є його науковим доробком. Для публікацій, надрукованих у співавторстві, зазначено особистий внесок здобувача. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

За кількістю і рівнем публікацій, апробацією на наукових конференціях дисертація «**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 року «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (Постанова Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44), а її автор, **Павлюк Назар Володимирович**, заслуговує присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Результати відкритого голосування:

«За» – 5 (п'ять) членів ради,

«Проти» – 0 членів ради.

На підставі результатів відкритого голосування спеціалізована вчена рада ДФ 35.051.113 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів, присуджує **Павлюку Назару Володимировичу** ступінь доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Голова спеціалізованої
вченої ради

ДФ 35.051.113



Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ

