

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

ВІДГУК

офіційного опонента, кандидата хімічних наук, доцента,
доцента кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії
Національного університету «Львівська політехніка»

ГУМІНІЛОВИЧ Руслани Ростиславівни

на дисертаційну роботу Павлюка Назара Володимировича
«Взаємодія магнію із літієм, *d*-металами (Mn, Fe, Co, Ni) та *p*-елементами
(Al, Ga, Ge, Sn)», представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії
з галузі знань 10 "Природничі науки" за спеціальністю 102 "Хімія"

1. Актуальність теми дисертаційного дослідження

Відомо, що інтерметалічні сполуки володіють особливими властивостями: фізичними, технічними, механічними та експлуатаційними, що робить їх незамінними в техніці. Перелік таких матеріалів постійно поповнюється новими речовинами з новими властивостями. Особлива роль належить магнію, який використовується як компонент у різних матеріалах для покращення їх механічних характеристик, підвищення корозійної стійкості та для створення надлегких сплавів. Тому науковці проводять 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 ємність. Така властивість сплавів, на основі магнію, дозволяє використовувати їх, як перспективні матеріали для накопичувачів водню.

Таким чином, дисертаційне дослідження Н.В. Павлюка може стати основою для розробки новітніх функціональних матеріалів, зокрема – хімічних джерел енергії, що робить роботу важливою та актуальною у галузі неорганічної хімії, хімії твердого тіла і матеріалознавства.

Мета дослідження – вивчення фізико-хімічної взаємодії магнію із літієм, 3*d*-перехідними металами (Mn, Fe, Co, Ni) та *p*-елементами III та IV груп; визначення кристалічної структури нових інтерметалічних сполук та проведення їх кристалохімічного аналізу; вивчення деяких фізичних та електрохімічних

властивостей та створення нових матеріалів з високою гідрогенсорбційною ємністю придатних до використання у системах зберігання водню, в металогідридних батареях, а також як перспективних магнітних матеріалів.

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

Дисертаційна робота є складовою частиною досліджень кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, зокрема таких 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) та «Нові моно-, полі-, нанокристалічні матеріали подвійного призначення для акумуляторів, накопичувачів водню, сенсорної техніки та електроніки» (номер державної реєстрації 0123U100599, 2023-2025 рр.).

3. Наукова новизна одержаних результатів

Автором вперше досліджено системи Mg-Ni-Ga, Mg-Co-Ga та Mg-Mn-Ga при 200 °C 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}-{Ga, Al, Ge, Sn} та Mg-Li-Cu-{Ga, Al, Ge, Sn} досліджувалися окремі склади сплавів на предмет утворення тернарних сполук та визначення їх кристалічна 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. На основі дослідження фізичних та електрохімічних властивостей рекомендовано нові матеріали до систем зберігання водню.

4. Наукове та практичне значення

Результати дисертаційного дослідження Н.В. Павлюка 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. Дані про фазові рівноваги та кристалічні структури сполук, що утворюються в досліджених системах, можуть

стати основою для розробки нових функціональних матеріалів (магнітні матеріали, сплави-накопичувачі водню та новітні хімічні джерела енергії). Кристалографічні характеристики та масиви дифракційних даних поміщені у міжнародну базу даних Кембриджського центру кристалографічних даних (CCDC): № 2004871 (для $MgCo_2Ga_5$), № 2004872 (для $MgNi_2Ga_5$), № 2184805 (для Mg_2MnGa_3). Усі експериментальні масиви отриманих даних можуть бути використані для пошуку оптимальних характеристик нових матеріалів, що підтверджує практичну значимість.

5. Повнота викладення матеріалу дисертації у наукових публікаціях

За матеріалами дисертаційного дослідження опубліковано 8 статей, що індексуються наукометричними базами Web of Science та Scopus: 3, які віднесені до першого (Q1) квантилю, 1 – до другого (Q2) та 4 – до третього (Q3) квантилю, відповідно до класифікації SCImago Journal Rank. Також опубліковані тези 8 доповідей на: 14 Міжнародній конференції з кристалохімії інтерметалічних сполук (ІМС), м. Львів, 22-26 вересня 2019 року, 22 міжнародному семінарі фізики і хімії твердих сполук (ISPCS), м. Львів, 17-19 червня 2020 року, 18 науковій конференції «Львівські хімічні читання», м. Львів, 2021 року, The International Conference on Solid Compounds of Transitional Elements (SCTE 2021), м. Вроцлав, Польща, 12-15 квітня 2021 року, 33rd European Crystallographic Meeting (ECM 2022), м. Версаль, Франція, 23-27 серпня 2022 року. Отже, можна констатувати, що вищенаведені публікації своїм наповненням та змістом повністю відображають результати дисертаційного дослідження Н.В. Павлюка.

Відсутність порушень академічної доброчесності

В дисертаційному дослідженні Н.В. Павлюка «Взаємодія магнію із літієм, *d*-металами (Mn, Fe, Co, Ni) та *p*-елементами (Al, Ga, Ge, Sn)» та у наукових публікаціях за темою дисертації порушень академічної доброчесності не виявлено.

6. Структура та зміст дисертації, її завершеність та відповідність встановленим вимогам

Дисертаційна робота повністю відповідає вимогам до оформлення дисертацій, затвердженим наказом Міністерства освіти і науки України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертацій»

Дисертаційне дослідження Н.В. Павлюка є кваліфікаційною науковою працею на правах рукопису і складається з анотації, вступу, 4 розділів, висновків, переліку використаних джерел з 175 найменувань та двох додатків (14 ст.). Зміст

основної частини викладений на 185 сторінках машинописного тексту та містить 87 рисунків, 56 таблиць та 2 додатки.

У **вступі** обґрунтовано тему та актуальність роботи, сформульовано її мету та завдання, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

В **першому розділі** наведено детальний аналіз літературних даних за темою дисертації. Розглянуто подвійні системи із перехідними металами Mg- {Mn, Fe, Co, Ni} та потрійні системи за участю ще р-елементів (Ga, Al, Ge, Sn). Вивчено, що в системах Mg- {Ga, Al, Ge, Sn} утворюються сполуки переважно точкового складу, деякі з них є ізоструктурними. Досліджено можливість утворення твердих розчинів та тернарних фаз з великими областями гомогенності в подвійних та потрійних системах за участю магнію та літію. Встановлено на основі кристалохімічного аналізу відомих з літератури сполук, що більшість сполук вивчених систем є двошаровими, кристалізуються у високосиметричних сингоніях. Зроблено відповідні висновки.

В **другому розділі** описано вихідні матеріали, використані в роботі, методи виготовлення і термічної обробки сплавів, методи дослідження одержаних матеріалів та способи дослідження електрохімічного і газового наводнення зразків.

В **третьому розділі** наведено експериментальні результати роботи. Детально досліджено потрійні системи: Mg-Ni-Ga, Mg-Co-Ga, Mg-Mn-Ga, а також частково досліджено системи: Mg- {Mn, Fe, Co, Ni}- {Al, Ge, Sn}, Mg- {Fe}-Ga, Mg із літієм та р-елементами. Вивчено кристалічні структури сполук та встановлено нові структурні типи для сполук: $MgCo_2Ga_5$, $MgCoGa_2$, $MgMn_4Ga_{18}$ та Mg_2MnGa_3 . Описано нові потрійні похідні фаз Лавеса в системах: Mg-Ni-Ga та Mg-Co-Ga. Визначено структурний тип $Mg_6Li_{20}Cu_{13}Al_{42}$ та проведено уточнення кристалічних структур твердих розчинів. Досліджено властивості тернарних сполук, а саме – проведено електрохімічне та газове гідрування похідних фаз Лавеса, газове гідрування $MgCoGa_2$, вивчено магнітні властивості сплавів $MgMn_4Ga_{18}$ та Mg_2Mn_2Al . 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. Сучасними методами рентгеноструктурного аналізу, скануючої електронної мікроскопії і локального рентгеноспектрального аналізів дисертантом вивчено фізико-хімічну взаємодію магнію із літієм, 3d-перехідними металами (Mn, Fe, Co, Ni) та р-елементами III та IV груп. Н.В. Павлюком створено нові матеріали з високою гідрогенсорбційною ємністю придатні до використання у системах

зберігання водню та в металогідридних батареях.

В **четвертому розділі** досліджено особливості будови фазових діаграм в системах Mg- $\{Mn, Fe, Co, Ni, Cu\}$ -*p*-елементи та, відповідно, кристалохімічні параметри досліджених сполук. Пояснено кластероутворення в структурах сполук на основі магнію та літію: $Mg_9Ni_6Ga_{14}$, $Mg_6Li_{20}Cu_{13}Al_{42}$, Mg_3Ni_2Ga та $MgMn_4Ga_{18}$. Встановлено структурний взаємозв'язок нових похідних від фаз Лавеса (випробувано інтерметаліди із структурою типу фаз Лавеса в якості анодних матеріалів для хімічних джерел струму), кристалохімічні параметри сполук із структурним типом $MgCo_2Ga_5$, особливості хімічного зв'язку в структурному типі $MgCoGa_2$ та взаємозв'язок між складом, кристалічною структурою і гідрогенсорбційними властивостями сполук. Виявлено позитивну сприйнятливість для сполуки $MgMn_4Ga_{18}$, яка не залежить від температури (парамагнетизм Паулі) в інтервалі від 6 К до 300 К. Обговорено вплив атомів перехідного металу та *p*-елементів на характер взаємодії компонентів потрійних систем Mg- $\{Mn, Co, Ni\}$ -Ga та споріднених систем відповідно до ізотермічних перерізів діаграм стану. Показано, що зростання порядкового номера перехідного металу $Mn \rightarrow Co \rightarrow Ni$ не ускладнює характер фізико-хімічної взаємодії компонентів та не збільшує кількості утворених тернарних сполук. Встановлено структури триоболонкових кластерів $[MgGa_{16}@Ga_{32}@Ga_{40}]$ у сполуці $MgMn_4Ga_{18}$; $[Ni_6Ga_6@Mg_{20}@Ni_{18}Ga_{42}]$ у $Mg_{9-x}Ni_6Ga_{14-y}$; $[Mg_6@Ni_{12}Ga_6@Mg_{36}]$ у Mg_3Ni_2Ga та $[CuAl_{12}@Li_{20}Cu_{12}@Al_{60}]$ у $Mg_6Li_{20}Cu_{13}Al_{42}$. Вперше встановлено два типи нових поліедрів: 32-вершинник (ікогексаедр) та 40-вершинник (пентаконтаяктуаедр).

В **додатках** приведено кристалографічні характеристики всіх досліджених систем та список публікацій здобувача за темою дисертації.

7. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків, сформульованих у дисертації

Дисертаційну роботу написано грамотно, послідовно та логічно. Достовірність висновків добре обґрунтовано завдяки комплексу взаємодоповнюючих методів досліджень, таких як методи рентгеноструктурного аналізу монокристалів та порошків, скануюча електронна мікроскопія (SEM) і локальний рентгеноспектральний аналіз (EDXS), циклічна вольтамперометрія (CVA) і спектроскопія електрохімічного імпедансу (EIS) за допомогою електрохімічної вимірювальної станції CHI 600E фірми CH Instruments (США), хронопотенціометричні (СР) випробування. Дослідження газового наводнення зразків виконані за допомогою сорбційного аналізатора IMI-COR Hiden Isochema, вивчення магнітних властивостей проведено за допомогою системи вимірювання фізичних властивостей Dynacool™ (PPMS®) від QuantumDesign, оснащеної

вібраційним магнітометром зразка (VSM), Густина сплавів визначали волюметричним методом, розрахунок електронної структури та розподілу густини електронних станів проводили за допомогою програмованого методу linear-muffin-tin-orbital (LMTO).

Рукопис дисертації є завершеною науковою роботою, написаний українською літературною мовою.

Дискусійні положення й зауваження щодо змісту та оформлення дисертації.

Загалом, дисертаційна робота Н.В. Павлюка справляє дуже добре враження, але до тексту рукопису можна зробити наступні зауваження:

1. Ст. 72 «У дисертаційній роботі ми приводимо результати подальшого модифікування сплавів Mg-Li-Al четвертим компонентом, а саме Cu з метою одержання нових тетраарних фаз. Сплави системи Mg-Li-Cu-Al синтезували із чистих металів в індукційній печі при температурі 1100 °C». 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 MgCo₂Ga₅ та MgNi₂Ga₅ 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 включає:....». 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 ємністю 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).

Але усі зазначені зауваження жодною мірою не знижують загальної позитивної оцінки представленого дисертаційного дослідження, не стосуються новизни роботи, практичної значимості та її основних висновків.

Загальний висновок про відповідність роботи встановленим вимогам.

Дисертаційна робота Н.В. Павлюка містить нові, науково-обґрунтовані результати, які є важливими для розвитку суміжних галузей – неорганічної хімії, хімії твердого тіла і матеріалознавства. Логіко-структурна побудова дисертаційної роботи демонструє володіння автором методологією наукового дослідження, забезпечує доступність сприйняття викладеного матеріалу. Усі положення, винесені на захист, містять наукову новизну. Висновки ґрунтуються на достатньому масиві експериментальних даних, а робота в цілому є завершеним в рамках поставлених завдань науковим дослідженням.

Таким чином, вважаю, що за актуальністю, науковою новизною, практичним та фундаментальним значенням дисертаційна робота Павлюка Н.В. на тему «Взаємодія магнію із літієм, *d*-металами (Mn, Fe, Co, Ni) та *p*-елементами (Al, Ga, Ge, Sn)» відповідає вимогам «Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у вищих навчальних закладах (наукових установах)», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України

від 23 березня 2016 року № 261 (зі змінами і доповненнями від 03 квітня 2019 року № 283), вимогам, передбаченим «Порядком присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженим Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44, а також «Вимогам до оформлення дисертацій», затверджених наказом Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40, а її автор – Павлюк Назар Володимирович – за результатами публічного захисту заслуговує присудження ступеня доктора філософії у галузі знань 10 "Природничі науки" за спеціальністю 102 "Хімія".

Офіційний опонент:

кандидат хімічних наук,
вчений секретар науково-дослідної частини,
доцент кафедри фізичної,
аналітичної та загальної хімії,
Національного університету
«Львівська політехніка», доцент

Руслана ГУМІНІЛОВИЧ