

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

ВІДГУК

офіційного опонента, доктора хімічних наук, провідного наукового співробітника, завідувача Лабораторії матеріалів електрохімічної енергетики Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Пірьського Юрія Кузьмича

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 у галузі знань 10 "Природничі науки" за спеціальністю 102 "Хімія"

1. Актуальність теми дисертаційного дослідження

У сучасних авіаційній, автомобільній та металургійній промисловостях широко використовуються сплави на основі легких металів таких як магній, літій, алюміній та інші. Зокрема, магній використовується як легуюча домішка до різних матеріалів для покращення їх механічних характеристик, підвищення корозійної стійкості та для створення надлегких сплавів. Останнім часом інтенсивно проводяться дослідження магнієвих електродів з метою використання їх в металогідридних та магній-іонних акумуляторах. Особливістю магнієвих сплавів є висока гідрогенсорбційна ємність (до 9 мас.%), що робить їх перспективними матеріалами для створення накопичувачів водню. Тому дисертаційна робота Н.В. Павлюка, присвячена вивченню фізико-хімічної взаємодії магнію з літієм, *3d*-перехідними металами (Mn, Fe, Co, Ni) та *p*-елементами III та IV груп і створенню на їх основі нових матеріалів з високою гідрогенсорбційною ємністю, придатних до використання у системах зберігання водню, в метало-гідридних батареях і як перспективних магнітних матеріалів, є актуальною і важливою.

Мета дослідження – вивчення фізико-хімічної взаємодії магнію з літієм, *3d*-перехідними металами (Mn, Fe, Co, Ni) та *p*-елементами III та IV груп; визначення кристалічної структури нових інтерметалічних сполук, проведення їх кристалохімічного аналізу і вивчення фізичних та електрохімічних властивостей, створення на їх основі нових матеріалів з високою гідрогенсорбційною ємністю, придатних до використання у системах

зберігання водню, в метало-гідридних батареях, а також як перспективних магнітних матеріалів.

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

Дисертаційну роботу виконано згідно з основними напрями досліджень кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, зокрема таких держбюджетних тем: "Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення", номер державної реєстрації 0115 U003257 (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

У рамках цього дисертаційного дослідження Н.В. Павлюком 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} досліджено окремі склади сплавів на предмет утворення тернарних сполук та визначення їх кристалічної структури. В досліджених системах встановлено утворення 38 нових інтерметалічних сполук. Визначено кристалічні структури усіх синтезованих нових сполук, які належать до 29 структурних типів, 8 з яких є новими. На основі результатів дослідження їх фізичних та електрохімічних властивостей рекомендовано нові матеріали для систем зберігання водню.

4. Наукове та практичне значення

Результати дисертаційної роботи Н.В. Павлюка можуть бути використані при дослідженні взаємодії компонентів у споріднених системах та пошуку нових тернарних інтерметалічних сполук, що підтверджує практичне значення роботи. Також на основі наведених у роботі даних можна прогнозувати взаємодію компонентів у споріднених системах за участю магнію, *3d*-металів та *p*-елементів. Дані про фазові рівноваги та кристалічні структури сполук, що утворюються в досліджених системах, можуть стати основою для розробки новітніх функціональних матеріалів, а саме, магнітних

матеріалів та компонентів новітніх хімічних джерел енергії. Кристалографічні характеристики та масиви дифракційних даних досліджених систем є оригінальною довідковою інформацією і 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).

5. Повнота викладення матеріалу дисертації у наукових публікаціях

Результати роботи дисертанта представлені у наукових публікаціях автора та апробовані на наукових конференціях і семінарах. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 8 статей, що індексуються основними світовими наукометричними базами WoS та SCOPUS. Три з них опубліковані у міжнародному фаховому виданні першого квартиля (Q1), одна – у виданні другого квартиля (Q2) та чотири – у виданні третього квартиля Q3. Крім того, опубліковані тези 8 доповідей. На основі аналізу обсягу та змісту публікацій Н.В. Павлюка можна стверджувати, що вони цілковито відображають результати дисертаційної роботи. В них детально описані усі результати проведених досліджень, які свідчать про розкриття теми дисертації, досягнення її мети й обґрунтування наукової новизни.

Відсутність порушень академічної доброчесності

Порушень академічної доброчесності в дисертаційній роботі Н.В. Павлюка "Взаємодія магнію із літієм, *d*-металами (Mn, Fe, Co, Ni) та *p*-елементами (Al, Ga, Ge, Sn)" та в його наукових публікаціях за темою дисертації не виявлено.

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

Представлена дисертаційна робота відповідає вимогам до оформлення дисертацій відповідно Постанові Кабінету Міністрів України № 44 від 12 січня 2022 р. «Порядок присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії».

Дисертація Н.В. Павлюка являє собою обґрунтоване, логічно побудоване, завершене наукове дослідження. Вона складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку використаних джерел (175 найменувань) та двох додатків. Дисертація викладена на 199 сторінках машинописного тексту та містить 88 рисунків, 56 таблиць та 2 додатки.

У вступі обґрунтовано тему та актуальність роботи, сформульовано її мету та задачі, відображено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів.

В першому розділі представлено огляд літератури за темою дисертації та проведено детальний аналіз літературних даних про подвійні системи Mg з *d*-металами, *p*-елементами та Li, потрійні системи з Mg, розглянуто гідрогенсорбційні властивості інтерметалідів магнію та діаграми стану систем і їх кристалографічні характеристики. Все це дозволило зробити ряд висновків, які стали основою для проведення експериментальних досліджень магнієвих сплавів, представлених у цій роботі.

В другому розділі описано вихідні матеріали, використані в роботі, методи виготовлення і термічної обробки сплавів та методи дослідження.

В третьому розділі роботи приведені усі експериментальні результати роботи, а саме представлено результати дослідження потрійних систем Mg-Ni-Ga, Mg-Co-Ga, Mg-Mn-Ga. Приведені дані частково досліджених систем Mg-{Mn, Fe, Co, Ni}-{Al, Ge, Sn} та Mg-{Fe}-Ga, частково досліджених систем Mg із літієм та *p*-елементами, характеристики отриманих кристалічних структур систем Mg-Ni-Ga, MgCo₂Ga₅, MgCoGa₂, MgMn₄Ga₁₈, Mg₂MnGa₃, MgNi₆Ga₆, MgMn₆Ge₆ і MgMn₆Sn₆, Mg₂Mn₂Al і Mg₂Mn₂Ga. Описано нові потрійні похідні фаз Лавеса в системі Mg-Ni-Ga, Mg-Co-Ga, визначено структурний тип Mg₆Li₂₀Cu₁₃Al₄₂ та проведено уточнення кристалічних структур твердих розчинів. Вивчені властивості тернарних сполук, проведено електрохімічне газове гідрування похідних фаз Лавеса, газове гідрування MgCoGa₂, вивченні магнітні властивості MgMn₄Ga₁₈ та Mg₂Mn₂Al. За допомогою сучасних методів рентгенофазового, рентгеноструктурного, мікроструктурного та локального рентгеноспектрального аналізів встановлено особливості фізико-хімічної взаємодії компонентів у системах Mg-{Mn, Fe, Co, Ni}-{Al, Ga, Ge, Sn} та Mg-Li-{Al, Si}-{Ge, Sn}. Вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану у повному концентраційному інтервалі для систем Mg-{Mn, Co, Ni}-Ga, а решта систем вивчалися частково на предмет утворення інтерметалічних сполук. Вперше визначено структуру 38 нових інтерметалічних сполук, які утворюються в досліджених та споріднених системах. Також підтверджено існування 14 відомих фаз та уточнено їх області гомогенності.

В четвертому розділі встановлено особливості будови фазових діаграм в системах Mg-{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}-*p*-елементи, кристалохімічні параметри досліджених сполук. Обговорено кластероутворення в структурах сполук на основі магнію та літію Mg₉Ni₆Ga₁₄, Mg₆Li₂₀Cu₁₃Al₄₂, Mg₃Ni₂Ga, MgMn₄Ga₁₈. Встановлено структурний взаємозв'язок нових похідних від фаз Лавеса, кристалохімічні параметри сполук із структурним типом MgCo₂Ga₅, особливості хімічного зв'язку в структурному типі MgCoGa₂ та взаємозв'язок

між складом, кристалічною структурою і гідрогенсорбційними властивостями сполук. Цікавий результат отримано в цьому розділі за допомогою електрохімічних досліджень: встановлено, що інтерметаліди із структурою фаз Лавеса в якості анодних матеріалів для хімічних джерел струму показують результати з високою розрядною ємністю (до 80 мА·год/г), причому електроди легко активуються, що дозволяє використовувати їх в реальних металогідридних джерелах струму. Газове гідрування також підтверджує їх високу сорбційну ємність (до 2.5 мас.% H₂). На основі аналізу ізотермічних перерізів діаграм стану потрійних систем Mg-{Mn, Co, Ni}-Ga та споріднених систем обговорено вплив атомів перехідного металу та *p*-елементів на характер взаємодії компонентів. Показано, що зростання порядкового номера перехідного металу Mn→Co→Ni не ускладнює характер фізико-хімічної взаємодії компонентів та не збільшує кількості утворених тернарних сполук. Натомість при заміні *p*-елемента III-IV груп склади та структура утворених сполук у більшості випадків відрізняються. Ізоструктурними є лише сполуки зі структурою типу MgCu₂, а саме MgNi_{1.6}Ge_{0.4} та MgNi_{1+x}Ga_{1-x} (x = 0.25).

Наведені в кінці дисертаційної роботи **висновки** достатньою мірою обґрунтовані в попередніх розділах. Їх достовірність забезпечена використанням комплексу сучасних апробованих взаємодоповнюючих методик та методів досліджень, чисельним узгодженням отриманих експериментальних результатів і результатів розрахунків, відтворюваністю отриманих результатів на багатьох зразках.

Далі наводиться **список використаної літератури** а також **два додатки**. В першому додатку наводяться кристалографічні характеристики всіх досліджених систем, в другому додатку - список публікацій здобувача за темою дисертації.

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

Для виконання та написання дисертації Н.В. Павлюк виконав детальний аналіз великої кількості зарубіжних наукових статей, пов'язаних з темою роботи, і значною мірою опирався на сучасний стан досліджень за обраною темою. Текст дисертаційної роботи написано у логічний та послідовний спосіб, що відповідає всім вимогам наукового стилю. Для підтвердження об'єктивності представлених автором результатів теоретичних досліджень в роботі проводиться багато порівнянь з результатами інших дослідників, а також з власними експериментальними даними. Роботу виконано з використанням ряду сучасних 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), хронопотенціометричні (CP) 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). Використані підходи та програмне забезпечення широко відомі світовій науковій спільноті і не викликають сумнівів у надійності.

Додана до роботи анотація наводить лише ті положення, що були повністю розкриті та обґрунтовані в основному тексті дисертації. Рукопис дисертації написаний з використанням адекватної фахової термінології та українською літературною мовою.

Дискусійні положення й зауваження щодо змісту та оформлення дисертації.

Дисертаційна робота Н.В. Павлюка справляє добре враження, але водночас при ознайомленні з нею виникли запитання та зауваження, наведені нижче:

1. На стор. 5 дисертації приведено: "Атоми галію першої координаційної сфери утворюють октадекаедр $[MgGa_6]$ навколо атома магнію. Цей октадекаедр інкапсульований у кластер ікогексаедра $[Ga_{32}]$ і знову інкапсульований у п'ятиконтрактаедр $[Ga_{40}]$. Таким чином, триоболонковий кластер можна представити у вигляді $[MgGa_{16}@Ga_{32}@Ga_{40}]$ ". 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 °C 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: пористість 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 " $I_g j, A/cm^2$ ".

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 включає:...", хоча правильно було б "Показана на рис. 1.7. узагальнена діаграма стану включає:...";

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

Зазначені зауваження не відіграють принципового значення при загальній позитивній оцінці роботи, не стосуються новизни роботи та її основних висновків.

Загальний висновок про відповідність роботи встановленим вимогам.

Огляд дисертації та наукових публікацій дисертанта свідчить про те, що результати наукових зусиль Павлука Назара Володимировича склалися в

комплексне та завершене наукове дослідження. Висновки роботи зроблено на основі великого масиву експериментальних даних, достовірність яких не викликає сумніву. Висновки роботи обґрунтовані. Після ознайомлення з роботою у мене немає сумніву у високій кваліфікації її автора в галузі синтезу та кристалохімії нових інтерметалідів та їх характеристизації.

Дисертаційна робота "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 № 261 від 23.03.2016 р. (зі змінами і доповненнями від 03.04.2019 р. № 283), зокрема 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 (з наступними змінами), а також вимогам, передбаченим пунктом 2 Вимог до оформлення дисертацій, затверджених Наказом Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40, а її автор – Павлюк Назар Володимирович – заслуговує присудження ступеня доктора філософії у галузі знань 10 "Природничі науки" за спеціальністю 102 "Хімія".

Офіційний опонент:

завідувач Лабораторії матеріалів
електрохімічної енергетики
Інституту загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України,
доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник

Ю. К. Пірський