

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0823U100630

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 19-09-2023

Статус: Наказ про видачу диплома

Реквізити наказу МОН / наказу закладу: Наказ Ректора Львівського національного університету імені Івана Франка від 25.09.2023 р. № 3628



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Павлюк Назар Володимирович

2. Nazar V. Pavlyuk

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-5732-0545

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань: природничі науки

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Хімія

Дата захисту: 07-09-2023

Спеціальність за освітою: Хімія

Місце роботи здобувача: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська, буд. 1, Львів, 79000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ДФ 35.051.113_ID 1994

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська, буд. 1, Львів, 79000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська, буд. 1, Львів, 79000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.17.15

Тема дисертації:

1. Взаємодія магнію із літієм, d-металами (Mn, Fe, Co, Ni) та p-елементами (Al, Ga, Ge, Sn)
2. Interaction of magnesium with lithium, d-metals (Mn, Fe, Co, Ni) and p-elements (Al, Ga, Ge, Sn)

Реферат:

1. В роботі приведені експериментальні результати з дослідження взаємодії компонентів у потрійних системах Mg-{ Mn, Fe, Co, Ni }-{Ga, Al, Ge, Sn} та Mg-Li-Cu-Al, кристалічної та електронної структури, електрохімічних, сорбційних, магнітних і електричних властивостей тернарних фаз на основі магнію. Для системи Mg-Ni-Ga вперше побудовано ізотермічний переріз при 200°C та виявлено існування семи потрійних сполук п1- MgNi_{1+x}Ga_{1-x} (структурний тип MgCu₂), п2- MgNiGa (структурний тип MgZn₂), п3- Mg₂NiGa₃ (структурний тип Mg₂MnGa₃), п4- Mg_{9-x}Ni₆Ga_{14-y} (структурний тип власний, Fd-3m, a = 19,8621(6) Å), п5- MgNi₂Ga₂ (структура невідома), п6- MgNi₂Ga₅ (структурний тип MgCo₂Ga₅); п7- MgNi₆Ga₆ (структурний тип ScFe₆Ga₆); п8- Mg₃Ni₂Ga (структурний тип Mn₃Ni₂Si). Для системи Mg-Co-Ga вперше побудовано ізотермічний переріз діаграми стану при 200 °C. Встановлено існування чотирьох нових інтерметалідів, які є новими структурними типами: п1- MgCo₂Ga₅ (просторова група Pnnm, a = 6,2486, b = 6,6652, c = 6,0523 Å; п3- MgCoGa₂ (P21/c, a = 5,1505(2) Å, b = 7,2571(2) Å, c = 8,0264(3) Å, β = 125,571(3)); п4- Mg_{0,74}CoGa_{0,52} (Cmcm, a =

4,9868(9), $b = 25,959(4)$, $c = 8,0508(11)$ Å); ρ_5 – $\text{Mg}_0,49\text{CoGa}_0,15$ (R-3m, $a = 4,9296(2)$, $c = 12,0744(7)$ Å). Побудований ізотермічний переріз системи Mg–Mn–Ga при 200 °C та встановлено існування шести потрійних сполук: ρ_1 – $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ (власний структурний тип), ρ_2 – MgMn_2Ga_5 (структурний тип MgCo_2Ga_5), ρ_3 – Mg_2MnGa_3 (власний структурний тип), ρ_4 – $\text{MgMn}_0,7\text{Ga}_{1,3}$ (тип MgZn_2), ρ_5 – $\text{Mg}_2\text{Mn}_6\text{Ga}_5$ (структурний тип Cu_5Zn_8), ρ_6 – $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Ga}$ (структурний тип ρ -Mn). Для цієї системи встановлено структуру нових структурних типів Mg_2MnGa_3 (Cmcm, $a = 5,4324(1)$, $b = 8,6959(3)$, $c = 8,5858(2)$ Å) та $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ (P4/mmm, $a = 8,3116(9)$, $c = 9,944(2)$ Å). В досліджених системах Mg–{Mn, Co, Ni}–Ga встановлені області гомогенності тернарних фаз та визначена розчинність третього компонента у бінарних фазах. Найбільш протяжними є тверді розчини на основі фаз Лавеса. Окрім описаних вище фазових рівноваг у системах Mg–{Mn, Co, Ni}–Ga решта систем Mg–{Mn, Fe, Co, Ni}–{Al, Ge, Sn} та Mg–{Fe}–Ga вивчалися на предмет утворення тернарних сполук. В досліджених та споріднених системах методами монокристала та порошку підтверджено існування 14 відомих та знайдено 38 нових інтерметалічних сполук. Для всіх синтезованих нових сполук визначено кристалічні структури, які належать до 29 структурних типів, 8 з яких є новими. Більшість досліджених сполук належить до двох родин інтерметалідів. Перша – похідні від фаз Лавеса, та друга – кластерні інтерметаліди. Для синтезованих фаз проведено дослідження магнітних властивостей. Найбільш цікавими виявилися сполуки $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Al}$ та $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$. Фазу $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Al}$, яка кристалізується у структурному типі ρ -Mn, можна віднести до м'яких феромагнетиків. На основі результатів вивчення залежності магнітної сприйнятливості від температури і кривих намагнічення виявлено, що для сполуки $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ спостерігається в основному позитивна сприйнятливості, яка не залежить від температури (парамагнетизм Паулі) в інтервалі від 6 К до 300 К. Різка падіння сприйнятливості нижче 6 К із діамагнітною поведінкою вказує на існування надпровідності нижче 6 К. За допомогою електрохімічних досліджень випробувано інтерметаліди із структурою типу фаз Лавеса в якості анодних матеріалів для хімічних джерел струму. Одержані результати показали, що їм характерна висока розрядна ємність (до 80 мА·год/г), електроди легко активуються, що дозволяє використовувати їх в реальних металогідридних джерелах струму. Газове гідрування також підтверджує їх високу сорбційну ємність до 2,5 ваг % H_2 . Встановлено, що для фаз Лавеса заміщення d-металу р-елементом покращує абсорбційну ємність.

2. The thesis presents experimental results from the study of the interaction of components in the ternary systems Mg–{ Mn, Fe, Co, Ni}–{Ga, Al, Ge, Sn} and Mg–Li–Al, crystal and electronic structures, electrochemical, sorption, magnetic and electrical properties of magnesium-based ternary phases. For the Mg–Ni–Ga system, an isothermal section at 200 °C was constructed for the first time and the existence of seven ternary compounds ρ_1 – $\text{MgNi}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ (structure type MgCu_2), ρ_2 – MgNiGa (structure type MgZn_2), ρ_3 – Mg_2NiGa_3 (structure type Mg_2MnGa_3), ρ_4 – $\text{Mg}_9-x\text{Ni}_6\text{Ga}_{14-y}$ (new structure type, Fd-3m, $a = 19.8621(6)$ Å), ρ_5 – MgNi_2Ga_2 (structure unknown), ρ_6 – MgNi_2Ga_5 (structure type MgCo_2Ga_5); ρ_7 – MgNi_6Ga_6 (structure type ScFe_6Ga_6); ρ_8 – $\text{Mg}_3\text{Ni}_2\text{Ga}$ (structure type $\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{Si}$). For the Mg–Co–Ga system, for the first time, an isothermal section of diagrams at 200 °C was constructed. The existence of four new intermetallics, which are new structure types, was established: ρ_1 – MgCo_2Ga_5 (space group Pnnm, $a=6.2486$, $b=6.6652$, $c=6.0523$ Å); ρ_3 – MgCoGa_2 (P21/c, $a=5.1505(2)$ Å, $b=7.2571(2)$ Å, $c=8.0264(3)$ Å, $\rho=125.571(3)$); ρ_4 – $\text{Mg}_0,74\text{CoGa}_0,52$ (Cmcm, $a=4.9868(9)$, $b=25.959(4)$, $c=8.0508(11)$ Å); ρ_5 – $\text{Mg}_0,49\text{CoGa}_0,15$ (R-3m, $a=4.9296(2)$, $c=12.0744(7)$ Å). An isothermal section of the Mg–Mn–Ga system at 200 °C was constructed and the existence of six ternary compounds was established: ρ_1 – $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ (new structure type), ρ_2 – MgMn_2Ga_5 (structure type MgCo_2Ga_5), ρ_3 – Mg_2MnGa_3 (new structure type), ρ_4 – $\text{MgMn}_0,7\text{Ga}_{1,3}$ (MgZn_2 type), ρ_5 – $\text{Mg}_2\text{Mn}_6\text{Ga}_5$ (Cu_5Zn_8 structure type), ρ_6 – $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{Ga}$ (ρ -Mn structure type). The phases Mg_2MnGa_3 (Cmcm, $a=5.4324(1)$, $b=8.6959(3)$, $c=8.5858(2)$ Å) and $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$ (P4/mmm, $a = 8.3116(9)$, $c = 9.944(2)$ Å) are new structure types. In the studied phase diagrams of Mg–{Mn, Co, Ni}–Ga systems, regions of homogeneity of ternary phases were established and the solubility of the third component in binary phases was determined. The most extensive are solid solutions based on Laves phases. In addition to the above-described phase equilibria in the Mg–{Mn, Co, Ni}–Ga systems, the rest of the Mg–{Mn, Fe, Co, Ni}–{Al, Ge, Sn} and Mg–{Fe}–Ga systems were studied for formation of ternary compounds. In the studied and related systems, the existence of 14 known and 38 new intermetallic compounds was confirmed by single crystal and powder methods. Crystal structures belonging to 29 structural types, 8 of

which are new, have been determined for all synthesized new compounds. Most of the studied compounds belong to two families of intermetallics. The first – derivatives of Laves phases, and the second – cluster intermetallics. Magnetic properties were studied for the synthesized phases. The most interesting compounds were Mg_2Mn_2Al and $MgMn_4Ga_{18}$. The Mg_2Mn_2Al phase, which crystallizes in the α -Mn structure type, can be classified as soft ferromagnets. Based on the results of studying the dependence of magnetic susceptibility on temperature and magnetization curves, it was found that for the compound $MgMn_4Ga_{18}$ there is mainly a positive susceptibility that does not depend on temperature (Pauli paramagnetism) in the range from 6 K to 300 K. A sharp drop in susceptibility below 6 K with diamagnetic behavior indicates the existence of superconductivity below 6 K. With the help of electrochemical studies, intermetallics with a Laves phase type of structure were tested as anode materials for batteries. The observed results showed that they are characterized by a high discharge capacity (up to 80 mAh/g), the electrodes are easily activated, which allows them to be used in real metal hydride batteries. Gas hydrogenation also confirms their high sorption capacity up to 2.5 wt % H_2 . It was established that for Laves phases, the replacement of d-metal by p-element improves the absorption capacity.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Нові речовини і матеріали

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Освоєння нових технологій транспортування енергії, впровадження енергоефективних, ресурсозберігаючих технологій, освоєння альтернативних джерел енергії

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- 1. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., & Ehrenberg, H. (2019). $Li_{20}Mg_6Cu_{13}Al_{42}$: a new ordered quaternary superstructure to the icosahedral $T-Mg_{32}(Zn,Al)_{49}$ phase with fullerene-like Al_{60} cluster. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 75(2), 168-174. (Scopus, Q1).
- 2. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Rozdzynska-Kielbik, B., Nitek, W., Lasocha, W., Chumak, I., Ehrenberg, H. (2020). A new monoclinic structure type for ternary gallide $MgCoGa_2$. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 76(6), 541-546. (Scopus, Q4).
- 3. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Rozdzynska-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).
- 4. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Rozdzynska-Kielbik, B., Gil, A., Chumak, I., & Ehrenberg, H. (2020). New ternary $MgCo_2Ga_5$ and $MgNi_2Ga_5$ gallides. *Zeitschrift für Kristallographie–Crystalline Materials*, 235(11), 513-521. (Scopus, Q3).
- 5. Pavlyuk, N., Chumak, I., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H., Indris, S., Hlukhyy, V., & Pöttgen, R. (2022). Mg_2MnGa_3 – An orthorhombically distorted superstructure variant of the hexagonal Laves phase $MgZn_2$. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 77(10), 727-733. (Scopus, Q3).
- 6. 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 Mg_2NiGa_3 . *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 43(4), 458-470. (Scopus, Q2).
- 7. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Chumak, I., Indris, S., Schwarz, B., & Ehrenberg, H. (2022). $MgMn_4Ga_{18}$: a novel three-shell gallium cluster structure. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 78(8), 455-461. (Scopus, Q4).
- 8. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Ciesielski, W., Rozdzynska-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, Q2).

- 9. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H. (2019). New cubic $\text{Li}_{20}\text{Mg}_6\text{Cu}_{13}\text{Al}_{24}\text{Si}_{18}$ ordered high entropy phase. Тези XVII наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2019». Львів, 2–5 червня 2019, Н-1.
- 10. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Cichowicz, G., Cyrański, M.K., Ehrenberg, H. (2019). New cubic phases in the Mg–Ni–Ga system. Coll. abs. XIV International Conference of Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds., Lviv, Ukraine, September 22–26, 2019, 111.
- 11. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Ciesielski, W., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H. (2020). Crystal structure of $\text{Mg}_{0.23}\text{Ni}_{1.77}$. Abstracts of the XXII International Seminar of Physics and Chemistry of Solids and advanced Materials, Lviv, 17–19 June 2020, 21.
- 12. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Ciesielski, W., Pavlyuk, V. (2021) Crystal structure of the novel MgT_6Ga_6 (T=Ni, Pd) ternary compounds. International Conference on Solid Compounds of Transition Elements SCTE 2021, Wrocław, Poland, 12–15 April 2021, 202.
- 13. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Ciesielski, W., Pavlyuk, V. (2021). New cubic disordered phase of $\text{Mg}_6\text{Ni}_{16+x}\text{Ge}_{7+y}$ ($x=0.05$, $y=0.36$). XVIII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021», 31 травня – 2 червня 2021 р., Н17.
- 14. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Indris, S., Schwarz, B. (2022). $\text{MgMn}_4\text{Ga}_{18}$: new structural type with three core-shell cluster packing. 33rd European Crystallographic Meeting: Book of abstracts, Versailles, France, August 23–27, 2022, 498–499.
- 15. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Ehrenberg, H. (2022). Crystal structures of intermetallic compounds with core-shell clusters. New point of view. Current problems of chemistry, materials science and ecology: Proceedings, Lutsk, Ukraine, 1–3 June 2022, 12.
- 16. Pavlyuk, N., Dmytriv, G., Pavlyuk, V. (2023) A new ternary derivative of the Laves phases in the Mg–Co–Ga system. XIX Наукова конференція "Львівські хімічні читання - 2023". 29–31 травня 2023.

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПВ:

Впровадження результатів дисертації: Впровадження не планується

Зв'язок з науковими темами: № 0115U003257, 0121U109766, 0121U107937, 0123U100599.

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Дмитрів Григорій Степанович

2. Grygoriy S. Dmytriv

Кваліфікація: к. х. н., доц., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-3138-656X

Додаткова інформація: Scopus Author ID 6603159097; Web of Science Researcher ID: J-9275-2016;
<https://scholar.google.com/citations?user=Lp53G6cAAAAJ>

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська, буд. 1, Львів, 79000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Пірський Юрій Кузьмич
2. Yurii K. Pirskyu

Кваліфікація: д.х.н., с.н.с., 02.00.05

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-9431-4136

Додаткова інформація: Scopus Author ID 15841863400; Web of Science Researcher ID: GBF-1826-2022

Повне найменування юридичної особи: Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417383

Місцезнаходження: проспект академіка Палладіна, буд. 32/34, Київ, 03142, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Гумінілович Руслана Ростиславівна
2. Ruslana R. Guminilovych

Кваліфікація: к. х. н., доц., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-6770-7260

Додаткова інформація: Scopus Author ID 55783013400;
<https://scholar.google.com/citations?user=r7kk0k8AAAAJ>; Web of Science Researcher ID: CSO-4571-2022, EWT-7103-2022

Повне найменування юридичної особи: Національний університет "Львівська політехніка"

Код за ЄДРПОУ: 02071010

Місцезнаходження: вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Міліянчук Христина Юріївна
2. Khrystyna Y. Miliyanchuk

Кваліфікація: к. х. н., с.д., 02.00.01**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0003-0601-6460**Додаткова інформація:** Scopus Author ID 9533589300; Web of Science Researcher ID: L-2186-2017;
<https://scholar.google.com.ua/citations?user=5XC6kSkAAAAJ>**Повне найменування юридичної особи:** Львівський національний університет імені Івана Франка**Код за ЄДРПОУ:** 02070987**Місцезнаходження:** вул. Університетська, буд. 1, Львів, 79000, Україна**Форма власності:** Державна**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України**Ідентифікатор ROR:****Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Токайчук Ярослав Олексійович
2. Yaroslav O. Tokaychuk

Кваліфікація: к. х. н., с.д., 02.00.01**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-5711-6085**Додаткова інформація:** Scopus Author ID 6506218972; Web of Science Researcher ID: GXV-2848-2022;
<https://scholar.google.com.ua/citations?hl=uk&user=qIP-y4gAAAAJ>**Повне найменування юридичної особи:** Львівський національний університет імені Івана Франка**Код за ЄДРПОУ:** 02070987**Місцезнаходження:** вул. Університетська, буд. 1, Львів, 79000, Україна**Форма власності:** Державна**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України**Ідентифікатор ROR:****VIII. Заключні відомості****Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

Бабіжецький Володимир Станіславович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

Бабіжецький Володимир Станіславович

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Жак Ольга Володимирівна

Реєстратор

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна