

РІШЕННЯ ЩОДО ПРИСУДЖЕННЯ НАУКОВОГО СТУПЕНЯ КАНДИДАТА НАУК

Спеціалізована вчена рада Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України (м. Львів) прийняла рішення щодо присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук Мацелко Оксані Василівні на підставі прилюдного захисту дисертації “Системи Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd: фазові рівноваги, кристалічні структури та каталітичні властивості сполук” у вигляді рукопису за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія 15 травня 2019 року, протокол № 18/3.

Мацелко Оксана Василівна, 1989 року народження, громадянка України, освіта вища: закінчила магістратуру Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України у 2011 році за спеціальністю “Хімія”.

У 2015 році закінчила аспірантуру Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Працює на посаді молодшого наукового співробітника кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України з листопада 2015 року до теперішнього часу.

Дисертація виконана у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України та у відділі хімічного металознавства Інституту хімічної фізики твердого тіла Товариства Макса Планка (м. Дрезден, Німеччина).

Наукові керівники: Гладишевський Роман Євгенович, член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор, проректор з наукової роботи Львівського національного університету імені Івана Франка МОН України;

Гринь Юрій Миколайович, професор, завідувач відділу хімічного металознавства Інституту хімічної фізики твердого тіла Товариства Макса Планка (м. Дрезден, Німеччина).

Здобувач має 16 опублікованих праць за темою дисертації, з них 0 праць написаних без співавторів, 0 монографій, 1 стаття в науковому фаховому

виданні України, 5 статей у закордонних виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз, 0 авторських свідоцтв на винаходи, 0 патентів України, в тому числі:

1. **Matselko O.** The first ternary phase in the Ga-Sn-Pd system: synthesis, crystal structure, and catalytic properties of $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$ / **O. Matselko**, U. Burkhardt, Yu. Prots, R.R. Zimmermann, M. Armbrüster, R. Gladyshevskii, Yu. Grin // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – Vol. 2017. – P. 3542–3550.

2. **Matselko O.** Revealing electronic influences in the semi-hydrogenation of acetylene / **O. Matselko**, R.R. Zimmermann, A. Ormeci, U. Burkhardt, R. Gladyshevskii, Yu. Grin, M. Armbrüster // *J. Phys. Chem., C.* – 2018. – Vol. 122. – P. 21891–21896.

3. **Matselko O.** The ternary systems Al-Ga-Pd and Ga-Sb-Pd. Search for new catalytic materials / **O. Matselko**, U. Burkhardt, Yu. Grin, R. Gladyshevskii // *Chem. Met. Alloys.* – 2018. – Vol. 11. – P. 6–13.

Офіційні опоненти:

Академік НАН України, доктор хімічних наук, професор за спеціальністю неорганічна хімія, завідувач відділу хімії твердого тіла Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України (м. Київ) **Білоус Анатолій Григорович** дав позитивний відгук із зауваженнями:

1. Задачі сформульовані не в традиційній формі. Вони написані разом з метою. Відповідно розділ 1.3 “Висновки з огляду літератури. Обґрунтування вибору досліджень” написані в довільній формі, а не відповідають чітко сформульованим задачам.

2. При постановці задачі говориться, що дослідження будуть направлені на покращення каталітичних властивостей синтезованих сполук по відношенню до реакції селективного гідрування ацетилену при надлишку етилену. Проте не приведені порівняльні характеристики отриманих каталізаторів і тих, що уже використовуються для даного процесу. Про каталітичні властивості також дуже скромно згадано в висновку №7, хоча це очікується, виходячи із мети досліджень.

3. В дисертації, для кращого розуміння того що відбувається при каталізі, бажано було би привести схему каталізу на поверхні синтезованих сполук, подібно як це зроблено в статті Borodzinski A. Selective hydrogenation of ethyne in ethane-rich streams on palladium catalysts. Part 1. Effect of changes to the catalyst during reaction / A. Borodzinski, G.C. Bond // Catal. Rev. - 2006. - Vol. 48. - P. 91-144 і на яку автор відсилається.

4. Який критерій оцінки відстані між атомами Pd (“ізолюваність атому”), щоб сполука могла розглядатися як основа для матеріалу каталізатора зазначеної вище реакції.

5. Відсутнє пояснення що таке ICP-OES (результати представлені у табл. 3.8, с. 96).

6. Дані і текст на усіх рисунках у роботі повинні бути написані на українській мові, якщо дисертація написана українською мовою.

Доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії, завідувач кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету Міністерства освіти і науки України **Барчій Ігор Євгенович** дав позитивний відгук із зауваженнями:

1. Як було показано раніше, дисертанткою детально опрацьовано літературні відомості щодо взаємодії у подвійних системах Pd-*p*-метал (Ga,Al,Sn,Sb), Ga-{Al,Sn,Sb} та 10-и трикомпонентних системах Ga-*M-T* (*M* – Si,Ge,As,Sb; *T* – Rh,Pd,Pt,Os,Ir) на відповідних ізотермічних перерізах. Проте, на мою думку, відомості щодо фазових рівноваг в системах за участю Ga-{Si,Ge,As,Sb}-{Rh,Pd,Pt,Os,Ir} є зайвими, так як дані тернарні системи, а також кристалічна структура проміжних сполук та твердих розчинів, не використовувались для систематики та порівняльного аналізу фізико-хімічної взаємодії при обговоренні результатів.

2. Дещо дискусійним, і в деяких випадках невдалим, у дисертаційній роботі є представлення складів хімічних сполук з використання нецілочисельних значень атомних індексів, наприклад: тернарних $As_{0,5}Ga_{0,5}Rh_2$, $As_{0,7}Ga_{0,3}Rh$ (стор.35), $Ga_{4,5}Sb_{4,5}Pd_{25}$ (стор.98), $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ ($x=0,72$, $y=0,06$)

(стор.64) та інших. Якщо ми говоримо про хімічну сполуку, то повинні враховувати, що вона характеризується цілочисельним співвідношенням атомів хімічних елементів у формулі. Нецілочисельні значення атомів можна використовувати (що в більшості випадків і використовувала автор) для позначення кристалохімічного складу сполуки, представлення точного складу фази твердого розчину (наприклад: $Sb_{0,5}Pd_{1,5}$ ht, $Sb_{0,17}Pd_{0,83}$, стор. 29, табл.1.4), меж існування твердих розчинів на основі певної сполуки ($Ga_{1-x}Sn_xPd_2$, де $0 \leq x \leq 1$, стор.49), а також сполук змінного складу. На мою думку, наприклад, формулу сполуки $As_{0,5}Ga_{0,5}Rh_2$ можна представити як $AsGaRh_4$, $As_{0,7}Ga_{0,3}Rh$ як $As_7Ga_3Rh_{10}$, $Ga_{4,5}Sb_{4,5}Pd_{25}$ як $Ga_9Sb_9Pd_{50}$, $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ ($x=0,72$, $y=0,06$) як $Ga_{18}Sn_{22}Pd_{60}$ (що згадується на стор. 4).

3. Стосовно вивчення фазових рівноваг у системі Ga–Sn–Pd. Дисертант стверджує, що у тернарній системі за результатами DSC (рис.3.12, стор.76) утворюється нова тернарна фаза $Ga_{17,8}Sn_{22,4}Pd_{59,8}$, яка розкладається при $808^\circ C$. На порошковій рентгенограмі було зафіксовано присутність $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ разом з $Ga_{1-x}Sn_xPd$ і $Ga_xSn_{9-x}Pd_{13}$, що вказує на інконгруентне формування фази. Проте участь в інконгруентному (перитектичному) процесі ($L+\alpha \leftrightarrow \beta$) повинні брати тільки дві тверді фази і рідина (розплав) L. Даний перитектичний процес можна записати у вигляді $L+Sn_9Pd_{13} \leftrightarrow Ga_{18}Sn_{22}Pd_{60}$ відповідно до ізотермічного перерізу діаграми стану системи Ga–Sn–Pd (рис.3.5, стор.66) та діаграми стану системи Sn–Pd, де сполука Sn_9Pd_{13} характеризується більш високою температурою інконгруентного плавлення $900^\circ C$ (рис.1.8, стор.25). Наявність на дифрактограмі основної фази $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ разом з $Ga_{1-x}Sn_xPd$ і $Ga_xSn_{9-x}Pd_{13}$ можливо пояснити незначним відхиленням від складу і потраплянням у трифазну область системи Ga–Sn–Pd.

4. Щодо встановлення областей існування твердих розчинів у трикомпонентних системах. З рис.3.5 (стор.66) не зрозуміло, на підставі яких даних визначено область гомогенності фази $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$, так як найближчий із досліджуваних трикомпонентних сплавів (№17) системи Ga–Sn–Pd згідно з представленим ізотермічним перерізом попадає у двофазну область співіснування фаз на основі твердих розчинів $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ та $Ga_{1-x}Sn_xPd_2$.

Також, в системі Ga–Sn–Pd вказано, що в “Ga-вмісних бінарних фазах розчинність становить 3 ат.% Sn в Ga_3Pd_7 і Ga_2Pd_5 , а в Ga_5Pd_{13} розчиняється до 6 ат.%” (рис.3.9, стор.72), хоча з представленою рис.3.9 видно, що найбільшою розчинністю за Sn характеризується фаза на основі бінарної сполуки Ga_5Pd_{13} (до 3 ат.% Sn), для сполуки Ga_2Pd_5 – до 4 ат.% Sn, для сполуки Ga_3Pd_7 – до 5 ат.% Sn.

5. Потребує пояснення, чому докорінно відрізняється мікроструктура однофазних сплавів складу $Ga_5Sn_{28,3}Pd_{66,7}$ (рис.3.8, стор.71) при різних режимах відпалу: зліва впродовж 2 місяців при $500^\circ C$, справа – зразки відпалені впродовж 3 тижнів при $750^\circ C$. Вигляд мікроструктури при відпалі протягом 3 тижнів при $750^\circ C$ вказує на неоднорозфазність зразка.

6. У роботі зустрічаються певні неточності, невдалі вирази. У табл.3.1 (стор.64) для сплаву №2 дві з трьох фаз позначені однаково “*Sn-rich phases*” (чим вони відрізняються?). У дисертаційній роботі на рис.3.10 (стор.73), рис.3.15 (стор.87), рис.3.16 (стор.89), рис.3.19 (стор.93) та деяких інших, а також авторефераті рис.6 (стор.11), рис.11 (стор.14) не можливо встановити відповідність ліній певним значенням (надано у чорно-білих кольорах і не пронумеровані), хоча в дисертації на сайті Спеціалізованої вченої ради вони представлені у кольорі. У підписі до рис.3.12 (стор.76) представлено склад “ $Pd_{59,8}Ga_{17,8}Sn_{22,4}$ ”, а скрізь у тексті він представлений, наприклад, як “ $Ga_{17,8}Sn_{22,4}Pd_{59,8}$ ”. Невдалий вираз: “*Найчистіший зразок $Ga_{17,8}Sn_{22,4}Pd_{59,8}$ містив фазу $Ga_{2+x}Sn_{4-x}Pd_9$ разом з невеликою кількістю твердого розчину $Ga_{1-x}Sn_xPd$ (приблизно 1,7 мас.%)*”.

На автореферат та дисертацію надійшло 9 відгуків

1. Відгук за підписом завідувача відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України доктора хімічних наук, професора **Зінченка В.Ф.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. Автор називає досліджені ним інтерметаліди паладідами (по усьому тексту), хоча за співвідношенням відносних електронегативностей елементів

(Pd -1,39; Al -1,47; Ga, Sb -1,82; Sn -1,72), вірніше було би йменувати алюмінідами, галідами, станідами, стибідами тощо.

2. Видається, що без другої частини мети роботи (стор. 2) можна було б безболісно обійтися. Вислів “Встановлено фазові рівноваги” (стор. 2 й далі за текстом) є не зовсім коректним (краще “встановлено характер фазових рівноваг”).

2. Відгук за підписом завідувача кафедри прикладної хімії Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна члена-кореспондента НАН України, доктора хімічних наук, професора **Чебанова В.А.** та доцента цієї кафедри кандидата хімічних наук. **Кравченка А.В.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. Для потрійних систем Ga-Sn-Pd з високим вмістом Pd за даними рентгенограм проведений приблизний кількісний аналіз розчинності. Можливо, ці результати слід було б доповнити даними елементного аналізу.

2. В межах твердого розчину $Ga_{1-x}Sn_xPd_2$ (стор. 18) атоми Sn можуть розташовуватися переважно навколо атомів положення Pd1 за рахунок локально сильнішої іонної (?) взаємодії...” За умов інтерметалідів скоріше слід вести мову не про іонні, а електростатичні взаємодії.

3. Відгук за підписом завідувача лабораторії синтезу сцинтиляційних матеріалів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України доктора хімічних наук, професора **Чергинця В.Л.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

На стор. 6, останній абзац, описано процедуру виготовлення каталізатора для напівгідрування, але співвідношення каталітичної речовини і наповнювача в ньому не вказано.

4. Відгук за підписом завідувача кафедри фізичної хімії ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, доктора хімічних наук, професора, лауреата Державної премії України в галузі науки і техніки

Веліченка О.Б. та професора цієї кафедри доктора хімічних наук, професора **Лук'яненко Т.В.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

В якості недоліка слід вказати на відсутність в авторефераті рекомендацій по використанню та режимах роботи розроблених каталізаторів, а також прогнозу по ресурсу роботи таких матеріалів.

5. Відгук за підписом вченого секретаря Інституту фізики напівпровідників ім. В.С. Лашкарьова НАН України доктора хімічних наук, професора **Томашика В.М.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

Дисертаційна робота виконана на досить високому науковому рівні, але об'єктом дослідження не можуть бути каталітичні властивості інтерметалічних сполук, оскільки згідно нормативних документів об'єкт дослідження – це процес або явище, що породжує проблемну ситуацію. Крім того, навряд чи доцільно в експериментальних дослідженнях використовувати метали чистотою 99,9999 мас.%, якщо галій має чистоту тільки 99,95 мас.%.

6. Відгук за підписом професора кафедри неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка доктора хімічних наук **Неділька С.А.** та старшого наукового співробітника цієї кафедри кандидата хімічних наук **Дзязька О.Г.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

З тексту автореферату (с. 10) при розгляді електронних структур $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ і $Ga_{1-x}Sn_xPd_2$ не зрозуміло чи є одержані паладіди провідними матеріалами?

7. Відгук за підписом завідувача відділу хімії комплексних сполук Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України члена-кореспондента НАН України, доктора хімічних наук, професора **Пехня В.І.** та

завідувача відділу електрохімічного матеріалознавства та електрокаталізу доктора хімічних наук, професора **Кублановського В.С.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

Як зауваження можна зазначити, що наведені на рис. 7 теоретичні залежності каталітичної активності від положення центру ваги d-зони Pd є неоднозначними, оскільки при гетерогенному каталізі реагенти знаходяться в різних фазах і всі реакції відбуваються на поверхні каталізатора. Експериментальні результати слід було б привести до одиниці поверхні, оскільки активність каталізатора залежить від ступеня заповнення, ступеня використання, питомої активності каталізатора та ін.

8. Відгук за підписом завідувача кафедри загальної хімії та полімерів Одеського національного університету імені І.І. Мечникова заслуженого діяча науки і техніки України, доктора хімічних наук, професора **Сейфулліної І.Й.** та професора цієї ж кафедри доктора хімічних наук, професора **Марцинко О.Е.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

За авторефератом є зауваження: автором занадто детально описані методи експериментальних досліджень (стор. 5-6), в той час як інформація щодо результатів дослідження каталітичних властивостей вперше синтезованих фаз в системах Al-Ga-Pd і Ga-Sb-Pd відсутня, лише констатується факт їх наявності.

9. Відгук за підписом доктора фізичних наук Інституту низьких температур і структурних досліджень ім. В. Гшебятковського Польської академії наук **Павлосюка О.П.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. Деякі з рисунків досить невеликого розміру, через це читачу дуже важко розгледіти усі деталі уміщені на них. Зокрема, на рис. 3 непросто прочитати хімічний склад усіх фаз і також важко оцінити на яку фазову область вказують білі стрілки. На рисунках 12, 13 14 описи координаційного

оточення зроблено шрифтом дуже малого розміру. На рис 8а,б,в (двовимірні карти) практично не видно описів під атомами.

2. На рис. 6 вертикальними штрих-пунктирними лініями показано два рівні Фермі (E_F). В тексті автореферату немає жодної інформації щодо значень цих ліній.

3. На сторінці 2 у абзаці 2 Авторка зазначила: “У випадку тернарного паладиду $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ електронну структуру розраховано для моделі зі стехіометричним складом $Ga_2Sn_4Pd_9$ з використанням значень параметрів елементарної комірки та координат атомів з уточнення кристалічної структури...”. На мою думку, було б доцільнішим розрахувати електронну структуру не для моделі зі стехіометричним складом $Ga_2Sn_4Pd_9$, а безпосередньо для складу $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ ($x = 0,72$, $y = 0,06$), отриманого з масиву даних рентгенівської монокристалічної дифракції.

У дискусії взяли участь члени спеціалізованої вченої ради:

1. **Павлюк В.В.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Питання хімічного зв'язку в досліджених фазах, де чітко видно, що там є металевий зв'язок, але він не є дуже переважаючим. Зараз є публікації, що немає металічного зв'язку, це питання дискусійне, але автор статті, напевно, в цьому має рацію, що можна і так вважати і, до речі, ці надлишкові заряди показують, що там є якісь додаткові взаємодії. Які вони – чи ковалентні, чи іонні? Але Оксана говорить, що іонні. Напевно, там є якась межа, ковалентна складова. Звісно, результати не викликають ніякого сумніву, їх достовірність, а інтерпретація – це справа науковців. Науковці можуть інтерпретувати цей результат по-іншому, але полягає в тому, щоб дійти до істини, бути якнайближче до істини.

2. **Миськів М.Г.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Звісно, то є складні системи. Є паладій, який є каталізатором, він на фоні стануму, галію чи алюмінію стає ще шляхетнішим. В принципі, маємо

синергізм. Але тим не менше, завдяки присутності якогось мікропотенціалу, підвищуються каталітичні властивості паладію. І чи тут особливість ацетилену, який є дійсно таким унікальним з потрійним зв'язком? Чи фенілацетилен, чи диметилацетилен міг би теж мати такі властивості?

3. Котур Б.Я., професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

На мою думку, ця робота була б значно краща, якби Оксана Василівна завітала на кафедру фізичної хімії і бодай проконсультувалася в наших фізхіміків. Та робота би тільки виграла. Ясно, що вони б не поставили нових завдань, тому що вона вже мала своє завдання для виконання в тих межах, які ставили шановні керівники Оксані Василівні. Ця співпраця була б корисною, якщо ставляться такі дослідження.

4. Гулай Л.Д., професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Стосовно каталітичних властивостей. Можна було трошки більше проконсультуватися і це питання розвинути, але це дисертація по неорганічній хімії, тому з виконанням завдання все нормально.

5. Решетняк О.В., професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

Якщо ми говоримо про каталітичну активність, то є одна справа, якщо ми бачимо каталітичний ефект, то чи дійсно є каталітична активність. Коли Ви хочете її оцінити кількісно, то тут мають бути зовсім інші одиниці вимірювання. Якщо говорите про ступінь конверсії, то все залежить від того, скільки реакційна суміш знаходиться у Вашому реакторі – чи годину, чи дві, чи три. Чим більший час конверсії, тим вищий ступінь конверсії можна досягнути. Якщо Ви говорите про селективність, то яким є склад суміші на виході? Мірою каталітичної активності є пониження енергії активації. Якщо б Ви це показали для різних температур, як це міняється, наприклад, вихід при зміні швидкості подачі, то можна було б оцінити каталітичну активність.

6. **Каличак Я.М.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауваження.

При проведенні таємного голосування виявилось, що із 12 членів спеціалізованої вченої ради, які взяли участь у голосуванні (з них 6 докторів наук за профілем дисертації), проголосували:

“За” – 12 членів ради.

“Проти” – немає.

Недійсних бюлетенів – немає.

ВИСНОВОК

спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка про дисертаційну роботу Мацелко Оксани Василівни на тему “Системи Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd: фазові рівноваги, кристалічні структури та каталітичні властивості сполук”, подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Дисертаційна робота Мацелко Оксани Василівни присвячена встановленню особливостей хімічної взаємодії компонентів у системах Al-Ga-Pd і Ga-{Sn,Sb}-Pd, а також взаємозв'язку між кристалічною, електронною структурами, хімічним зв'язком та каталітичними властивостями інтерметалічних сполук; оптимізації наукового підходу до розробки на їхній основі інтерметалічних каталізаторів для напівгідрування ацетилену. Для того, щоб знайти нові каталітичні матеріали серед Pd-вмісних інтерметалічних сполук, необхідно враховувати специфіку взаємодії Pd-*M* (*M* = Ga або інший *p*-метал), яка повинна забезпечувати: високу селективність до гідрування; відповідну адсорбцію реагентів; низьку реакційну здатність до водню і стійкість до сегрегації. Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до напрямів досліджень кафедри, науково-тематичних планів та держбюджетних

тем: “Нові інтерметаліди: синтез, структура та кристалохімічні закономірності” (номер державної реєстрації 0109U002070), “Синтез, кристалічна структура, властивості нових сполук і фазові рівноваги в металічних системах” (0112U001279), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (0115U003257), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (0118U003609), а також відділу хімічного металознавства Інституту хімічної фізики твердого тіла Товариства Макса Планка (2013-2018 рр., тема “Pd-вмісні інтерметалічні сполуки”).

Основні наукові результати особисто отримані здобувачем:

- Вперше визначено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем Al-Ga-Pd при 600°C та ≥ 50 ат.% Pd, Ga-Sb-Pd і Ga-Sn-Pd при 500°C у повному концентраційному інтервалі.
- У системі Ga-Sn-Pd синтезовано тернарний паладид $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$ ($x = 0,72$, $y = 0,06$); його кристалічна структура власного типу походить від структури типу Ti_2Ni шляхом включення додаткових атомів у порожнечі. Розподіл електронної густини станів у $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$ аналогічний розподілу в GaPd і GaPd₂, які демонструють високу каталітичну активність і селективність у напівгідруванні ацетилену при надлишку етилену. Застосування квантової теорії атомів у молекулах (QTAIM) дозволило оцінити ефективні заряди атомів у сполуці.
- Знайдено розподіл індикатора електронної локалізації (ELI-D) для $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$, що дозволило виявити двоцентрові зв'язки Pd-Sn і Pd-Ga, які розподілені ізотропно, що може перешкоджати утворенню окремих активних центрів на поверхні, тим самим призводячи до відносно низької каталітичної активності сполуки.
- Для синтезованого твердого розчину $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) встановлено вплив електронної структури на каталітичні властивості в реакції напівгідрування ацетилену (максимум каталітичної активності при значенні $x = 0,28$). Електронна структура в межах твердого розчину істотно змінюється. Метод наближення когерентного потенціалу (CPA) був використаний для

розрахунку електронної структури $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ для значень x (за результатами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії), що відповідає максимальній каталітичній активності. Залежність активності матеріалу від центра ваги d -зони атомів Pd показує різкий максимум. Отримана кореляція у вигляді вулкана вказує на оптимальну електронну структуру для найбільш активного матеріалу.

- Подібно до системи Ga-Sn-Pd, фазові рівноваги в потрійних системах Al-Ga-Pd і Ga-Sb-Pd мають досить складний характер, особливо в області з високим вмістом Pd. В системі Al-Ga-Pd синтезовано чотири неперервні ряди твердих розчинів заміщення між ізоструктурними сполуками: $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Pd}$, $(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Pd}_5$, $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Pd}_2$, $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{Pd}_5$, де $0 \leq x \leq 1$. У системі Ga-Sb-Pd виявлено три нові тернарні сполуки: гексагональна $\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Pd}_2$ з $x = 0,5-0,7$ і дві тетрагональні фази з примітивною елементарною коміркою і приблизного складу $\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Pd}_3$. Встановлено, що тернарна фаза $\text{Ga}_{4,5}\text{Sb}_{4,5}\text{Pd}_{25}$ стабільна до 750°C . Вперше синтезовані фази в системах Al-Ga-Pd і Ga-Sb-Pd – тверді розчини і тернарні сполуки, особливо в системі Ga-Sb-Pd – можуть бути використані як модельні каталітичні матеріали у напівгідруванні ацетилену. Твердий розчин $\text{Ga}_{28,3}\text{Sb}_5\text{Pd}_{66,7}$ проявляє високу активність і селективність у напівгідруванні ацетилену при надлишку етилену.

Оцінка достовірності і новизни результатів дисертаційної роботи:

Достовірність результатів експериментальних досліджень базується на кваліфікованому використанні сучасного обладнання з наступною обробкою даних за допомогою сучасного комп'ютерного забезпечення, що гарантує їхню достовірність і надійність. Сформульовані у дисертації висновки, зроблені на основі цих результатів, є логічними та науково обґрунтованими. Достовірність отриманих результатів не викликає сумнівів. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 6 статтях у фахових наукових виданнях, з них 5 – у міжнародних виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus, та тезах 10 доповідей на українських та міжнародних наукових конференціях. За результатами перевірки на схожість тексту дисертації програмою UNICHECK ТОВ “Антиплагіат” встановлено, що запозичень, використання наукових

результатів і матеріалів інших авторів без належного посилання на першоджерело не виявлено.

Теоретичне та практичне значення роботи та рекомендації щодо використання отриманих результатів:

Отримані результати можуть бути використані для дослідження систем Ga-M-T, пошуку нових тернарних інтерметалічних сполук у цих системах та прогнозування їхніх каталітичних властивостей. За результатами роботи можна спрогнозувати взаємодію компонентів у раніше не досліджених системах галію з *p*-металами або напівметалами 13-15 груп періодичної системи та платиновими металами. Експериментальні дані щодо фазових рівноваг і кристалічних структур інтерметалічних сполук досліджених систем можуть бути використані для розробки каталітичних матеріалів для промислового напівгідрування ацетилену в надлишку етилену. Таким чином, отримані результати важливі для неорганічної хімії та кристалохімії, а також матеріалознавства. Деякі результати (ізотермічні перерізи діаграм стану систем, кристалічні та електронні структури, каталітичні властивості сполук) використані у викладанні спеціальних навчальних дисциплін.

За актуальністю, новизною, науковим рівнем, обсягом, сукупністю одержаних результатів та глибиною їхнього аналізу дисертаційна робота **Мацелко Оксани Василівни “Системи Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd: фазові рівноваги, кристалічні структури та каталітичні властивості сполук”** є завершеним у межах поставлених завдань науковим дослідженням, містить особисто отримані здобувачем науково обґрунтовані результати, які розв’язують завдання синтезу, встановлення фазових рівноваг, кристалічної та електронної структури сполук, впливу структури інтерметалічних сполук на їхні каталітичні властивості, що має важливе значення в галузі неорганічної хімії та кристалохімії.

Дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія та вимогам п. 9, 11, 12 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 із змінами № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567

від 27.07.2016, а також вимогам Міністерства освіти і науки України до кандидатських дисертацій, а її автор, Мацелко Оксана Василівна, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Головуючий на засіданні

голова спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10,

д.х.н., професор

Каличак Я.М.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10

д.х.н., професор

Яремко З.М.

М.П. «___»_____ 2019 р.

Підписи проф. Каличака Я. М. та Яремка З. М. засвідчую

Вчений секретар ЛНУ ім. Івана Франка, доцент

Грабовецька О.С.

Атестаційна справа зареєстрована у МОН України під № _____

Затверджено рішення спеціалізованої вченої ради про присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук рішенням атестаційної колегії МОН України від «___» _____ 20__ року.

Видано диплом _____

(серія, номер)

Начальник відділу _____

(прізвище, ініціали)