

## 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 Ковальчуку Ігорю Васильовичу на підставі прилюдного захисту дисертації “Нові гідриди стабілізованих інтерметалічних сполук на основі Титану, Цирконію та Гафнію” у вигляді рукопису за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія 08 грудня 2020 року, протокол № 8/3.

Ковальчук Ігор Васильович, 1979 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив Львівський національний університет імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України у 2000 році за спеціальністю “Хімія”.

У 2007 році закінчив аспірантуру Фізико-механічного інституту імені Г.В. Карпенка НАН України.

Працює на посаді молодшого наукового співробітника відділу матеріалознавчих основ інженерії поверхні Фізико-механічного інституту імені Г.В. Карпенка НАН України з 1 липня 2020 року до теперішнього часу.

Дисертація виконана у Фізико-механічному інституті імені Г.В. Карпенка НАН України.

Науковий керівник: Завалій Ігор Юліанович, доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу водневих технологій та матеріалів альтернативної енергетики Фізико-механічного інституту імені Г.В. Карпенка НАН України.

Здобувач має 25 опублікованих праць за темою дисертації, з них 0 праць написаних без співавторів, 0 монографій, 11 статей (3 - у вітчизняних фахових виданнях, 7 статей - у міжнародних виданнях, які індексуються наукометричними базами Web of Science та Scopus і мають імпаکت-фактор, 1 – у інших наукових вітчизняних виданнях); а також 14 тез доповідей на міжнародних конференціях.

Основними з них є:

1. Zavaliiy I.Yu. Hydrogenation of oxygen-stabilized  $Zr_3NiO_x$  compounds / I.Yu. Zavaliiy, R. Černý, I.V. Koval'chuck, I.V. Saldan. // J. Alloys Compd. – 2003. – Vol. 360. – P. 173–182.
2. Zavaliiy I.Yu. Hydrogen induced changes in crystal structure and magnetic properties of the  $Zr_3MO_x$  (M=Fe, Co) phases / Zavaliiy I.Yu., Denys R.V., Černý R., Koval'chuck I.V., Wiesinger G., Hilscher G. // J. Alloys Compd. – 2005. – Vol. 386. – P. 26–34.
3. Zavaliiy I.Yu. Synthesis and crystal structure of  $k-Zr_9V_4SH_{-23}$  / Zavaliiy I.Yu., Černý R., Koval'chuck I.V., Riabov A.B., Denys R.V. // J. Alloys Compd. – 2005. – Vol. 404-406. – P.118–121.

### Офіційні опоненти:

– Василечко Леонід Орестович доктор хімічних наук, професор, професор кафедри напівпровідникової електроніки національного університету “Львівська Політехніка” дав позитивний відгук із зауваженнями:

1. Автор не розглядає можливого впливу реальної структури зразків (розмірів кристалітів, дисперсності порошку, мікронапружень, тощо) на воденьсорбційні характеристики матеріалів, хоча, як правило, між ними існує тісний зв'язок.
2. Ціла низка зауважень стосується оформлення графічного та іншого ілюстративного матеріалу. Так, серед рисунків трапляються графіки взагалі без підписів (позначень) до осей координат (Рис. 1.12, 1.14, 3.9 та ін.), або ж із незрозумілими (принаймні для опонента) позначеннями. Рентгенівська та нейтронна дифрактограми приведені на Рис.3.36 (а,б) поміняні місцями. На рисунках 3.5, 3.6, 3.35,3.41 та 3.42 та у підписах до них не вказані домішкові фази. Малюнок 3.34 не відповідає підпису до нього, а зображені еліпсоїди атомного зсуву не відповідають числовим значенням, наведеним у таблиці 3.18. У тексті дисертації відсутнє посилання на Рис. 3.14. І навпаки, на с. 86 згадується про якийсь рис. 1.2.2.d, що взагалі відсутній у дисертації. Подібне стосується таблиці 1.2.1, яка двічі згадується у тексті на с. 84, 85 попри її відсутність.
3. Досить часто в роботі зустрічаються невдалі формулювання та вирази, такі як “Структури ІМС ... не зазнають значних *перестроєнь металічних атомів*” (с. 24), “ікосадричні центри” (с. 28), “при тиску водню *кілька бар*” (с. 32), “гідрид складу  $Zr_3FeH_8$ , який не вдалося розшифрувати” (с. 34), “не вдалося встановити (чи не виявлено?) магнітне впорядкування” (с. 34), “фіксували розігрів зразків” (с. 77), “... вплив кисню на його структуру” (с. 106), тощо. А як зрозуміти такий пасаж на с. 59: “Розщеплення D2 позиції на D2 та D5 позиції в цій пустоті результати переміщення самоблокування для цих атомів”?

– Міліянчук Христина Юріївна кандидат хімічних наук, старший дослідник зі спеціальності 102 – хімія, старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка дала позитивний відгук із зауваженнями та побажаннями:

- ✓ у наведених складах гідридів і дейтеридів варто було б вказати точність визначення вмісту водню/дейтерію волюметричним методом. Як видно з результатів уточнення кристалічної структури дейтеридів (рентгенівська та нейтронна дифракція), склад сполук відрізняється від номінального. Так,

постає питання: чи істинним є збільшення вмісту кисню у дейтеридів (на прикладі сполук  $Zr_3NiO_{0.4}$ ,  $Zr_3NiO_{0.6}$ ,  $Ti_4Fe_2O_{0.25}$ ) та чи не може воно бути ознакою часткового окиснення зразків при перенесенні на повітря після гідрування?

- ✓ некоректно вживати термін “гідриди належать до структурного типу  $Re_3B$ ”, оскільки структурний тип стосується атомів металів. Варто проводити стандартизацію структурних даних для зручнішого порівняння з відомими структурними типами. Так, кристалічну структуру оксидів  $Zr_3MO_x$  описує структурний тип  $Cr_3(B_{0.5}C_{0.5})C$ ;
- ✓ чи можна припустити, як співвідносяться піки не термограмах розкладу гідридів фаз на основі сполуки  $Zr_3Fe$  з окремими положеннями атомів водню у структурах гідридів, з яких положень атоми водню десорбують вже при помірному нагріванні;
- ✓ у дисертаційній роботі приведено результати синтезу та дослідження водносорбційних властивостей нітридів на основі сполук  $Zr_3Ni$  та  $Zr_3Co$  сульфиду  $Zr_9V_4S$ . Проте ані в розділі “Методика експерименту”, ані в тексті роботи не приведено методики синтезу нітридів і сульфідів та контролю їхнього складу;  
чи можна припустити, який тип хімічного зв’язку превалює у синтезованих гідридах, зокрема між атомами металів і неметалів? Який механізм стоїть за переміщенням атомів кисню з октаедричних пустот та утворенням статистичних сумішей з атомами водню/дейтерію?
- ✓ у висновках доцільно було би узагальнити, як змінюються водносорбційні властивості інтерметалідів внаслідок введення різних за природою р-елементів (O, S, N, Si);
- ✓ незважаючи на наукову якість представлених результатів, виникають застереження щодо оформлення роботи: автор взаємозамінює терміни “водень”- “гідроген” (с. 25, 36, 95), “кисень”- “кисень” (с. 29, 31, 66, 119), “сірка”- “сульфур” (с. 115, 126); у тексті паралельно використовує одиниці вимірювання температури Кельвіни і  $^{\circ}C$  (напр., розділ 1.8), тиску – бар, Па, атм (с. 34, 38, 41, відповідно), довжини нм і  $\text{Å}$  (напр., розділ 3.2.1), десяткову точку і десяткову кому, символи G і S.O.F. для коефіцієнта заповнення положення (с. 63, 71, 76, 103), використовує одночасно англійські і українські підписи на рисунках (рис. 3.20) тощо.

## **На автореферат та дисертацію надійшли відгуки:**

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 зауваженням:

1. Основним зауваженням до роботи є стилістичні неточності у формулюваннях, як от “втління”, краще -“впровадження”; “пустоти”- по усьому тексту, краще “порожнини”; “наводнення, наводнювання”, краще “гідрогенування”; автор не завжди коректно вживає назви елементів у сполуках (Оксиген і кисень, стор.15) тощо.

2. *Відгук за підписом т.в.о. завідувача відділу фізики дисперсних систем Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, доктора фізико-математичних наук, професора Рудя О.Д.*

Відгук позитивний з такими зауваженням:

1. На жаль, в авторефераті представлено мало даних, що стосуються власне сорбційних властивостей досліджених ІМС. Увагу, переважно, зосереджено на докладному висвітленні їхньої кристалічної будови. Проте наведене зауваження не знижує наукової цінності роботи.

3. *Відгук за підписами кандидата технічних наук, провідного наукового співробітника відділу № 58 ІПМ НАН України Єршової О.Г. та кандидата фізико-математичних наук, доктора матеріалознавства ІПМ НАН України Добровольського В.Д.*

Відгук позитивний без зауважень.

4. *Відгук за підписами доктора хімічних наук, професора Інституту енергетичних технологій (м. Щеллер, Норвегія) Яртися В.А.*

Відгук позитивний з таким зауваженням-побажанням:

1. В роботі представлені цікаві результати по визначенні кристалічної структури дейтеридів зі структурою типу  $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{V}$ , які можуть бути стабілізовані різними елементами. Даний клас гідридних матеріалів є дуже мало вивчений на даний час, зокрема практично не дослідженими є їх фізичні властивості. Цікаво було б визначити термостабільність цих гідридів залежно від природи стабілізуючого елемента.

5. *Відгук за підписом завідувача відділу спектроскопії поверхні новітніх матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН*

*України, доктора фізико-математичних наук, старшого наукового співробітника Хижуна О.Ю.*

Відгук позитивний без зауважень

*6. Відгук за підписом кандидата хімічних наук, співробітника Упсальського університету (Швеція) Штендера В.В.*

Відгук позитивний з такими зауваженнями/побажаннями:

1. Було б добре пояснити аббревіатури ТДС та ГДДР в табл. 1.2
2. Зустрічаються різні стандарти К та °С
3. Уточнені дифрактограми характеризуються факторами достовірності  $R_{wp}$  та  $\chi^2$ , але для структурних особливостей краще приводити  $R_{brag}$  та  $R_{F2}$
4. На рис.9 використано незрозумілий термін зручні порожнини
5. Кореляція V (табл.4) для  $Hf_3NiO_x$  не є лінійною. Чому?

*7. Відгук за підписом директора Інституту фізики твердого тіла та новітніх технологій Національного наукового центру Харківський національно-технічний інститут, член-кореспондента НАН України Воєводіна В.М. та кандидата фізико-математичних наук, старшого наукового співробітника Морозова О.М.*

Відгук позитивний без зауважень:

**У дискусії взяли участь члени спеціалізованої вченої ради:**

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

Мені здається, що авторові на майбутнє потрібно звернути більшу увагу на синтез оксидних матеріалів. Зокрема, він додавав  $ZrO_2$ , а можна дещо по іншому вводити кисень в структуру. Одержати чистий інтерметалід і поступово окислювати їх і дивитися чи буде та сама ситуація. Тому що при сплавленні  $ZrO_2$  з металами є деякі сумніви, що він добре проплавляється і ті зразки мають сліди оксидів.

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

Автор виконав велику роботу, синтезував велику кількість зразків. На мою думку, можливо більшу увагу потрібно було зосередити на підтвердження складу цих сполук.

3. Професор Котур Б.Я., професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

4. Професор Гладишевський Р.Є., член.-кореспондент НАН України, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

В роботі використано теоретичні дослідження, зокрема, розрахункові методи. Хоча в авторефераті теоретичних розрахунків дещо бракувало. Є застереження щодо оформлення цієї роботи, а саме дисертаційна робота - це цілісне завершене дослідження, яке розв'язує певну задачу. В тому плані якраз бракує такого загального висновку, який би стосувався дисертаційної роботи, а саме, впливу цих стабілізуючих елементів на властивості. Я розумію, що цих елементів зараз не багато, збирається тільки експериментальний матеріал. Ми маємо Оксиген, Сульфур і Силіцій і важко будувати такі загальні теорії. Але в майбутньому знайдуться якісь елементні параметри по електронегативності чи інші, які дозволять побудувати загальні закономірності.

5. Професор Миськів М.Г., професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

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

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 **Ковальчука Ігоря Васильовича** на тему “**Нові гідриди стабілізованих інтерметалічних сполук на основі Титану, Цирконію та Гафнію**”, подану на здобуття наукового ступеня кандидата наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Дисертаційна робота Ковальчука Ігоря Васильовича присвячена вивченню процесів сорбції-десорбції водню новими та відомими ІМС на основі Цирконію, Титану та Гафнію, кристалічної структури синтезованих гідридів

(дейтеридів) та встановленню залежності воденьсорбційних властивостей від складу (зокрема, вмісту стабілізуючого елемента) та структури.

Дисертаційна робота виконана у Фізико-механічному інституті НАН України протягом 2003-2020 рр. в рамках основних завдань фундаментальних і прикладних досліджень у галузі металогідридних технологій, визначених Постановою Президії НАН України № 400 від 25 грудня 1996 року “Про сучасний стан наукових досліджень та перспективи розвитку нових металогідридних технологій в Україні” та держбюджетних тем: “Розробка воденьакумулюючих та гетерних матеріалів з заданими експлуатаційними характеристиками для потреб водневої енергетики” (2002–2004 рр., номер державної реєстрації 0102U002679), “Розробка нових гідридних матеріалів з керованою структурою та фізико-хімічними властивостями для створення ефективних акумуляторів водню та постійних магнітів на основі РЗМ, Zr, Ti та Mg” (2003–2005 рр., номер державної реєстрації 0103 U003353); “Розробка нових гідридних матеріалів з керованою структурою та фізико-хімічними властивостями для створення ефективних акумуляторів водню та постійних магнітів на основі РЗМ, Zr, Ti та Mg” (2006–2008 рр., номер державної реєстрації 0103 U003353); “Розробка нових гідридних матеріалів з керованою структурою та фізико-хімічними властивостями для створення ефективних акумуляторів водню та постійних магнітів на основі РЗМ, Zr, Ti та Mg” (2009–2011 рр., номер державної реєстрації 0103 U003353); в яких дисертант брав безпосередню участь як виконавець. Ряд результатів отримано в рамках виконання індивідуального міжнародного гранту INTAS № 06-1000019-6490 (2007–2008 рр.). Значна частина досліджень та підготовка роботи до захисту виконана згідно з планом роботи аспіранта Фізико-механічного інституту НАН України у 2003–2007 рр).

#### **Основні наукові результати особисто отримані здобувачем:**

Вперше досліджено воденьсорбційні характеристики сполук  $Zr_3MO_x$  ( $M=Fe, Co$  та  $Ni$ ) від кількості кисню. Повністю встановлено кристалічну структуру ряду дейтеридів  $Zr_3FeO_xD_y$  та  $Zr_3NiO_xD_y$ , на прикладі цих сплавів вперше показано перерозподіл атомів Оксигену в процесі наводнювання з октапустот в тетраедричні пустоти, та повернення цих атомів у вихідні положення після термодесорбції. Вперше синтезовано дейтериди  $k$ -фаз складу  $Zr_9V_4SD_{\sim 23}$  та  $k$ - $Hf_9Mo_4SiD_{15.7}$  (ст.  $Hf_9Mo_4V$ ) та встановлено їх кристалічну структуру. Загалом синтезовано більше 20 нових гідридів (дейтеридів) та вивчено їх кристалічну структуру та воденьсорбційні властивості.

На основі фазово-структурного аналізу вперше встановлено існування неперервних твердих розчинів з кубічною структурою типу  $\eta$ - $Fe_3W_3C$  для

модифікованих Оксигеном сполук  $(\text{Ti,Zr})_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ . Досліджено абсорбцію-десорбцію водню сплавами  $(\text{Ti,Zr})_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ . Методом нейтронівської дифракції визначено структури дейтеридів  $(\text{Ti,Zr})_4\text{Fe}_2\text{O}_xD_y$ , а методом рентгенівського структурного аналізу (в т.ч. з використанням синхротронного рентгенівського випромінювання) встановлено кристалічні структури відповідних вихідних сполук. Вперше синтезовано гідриди  $\eta$ -фаз  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_x\text{H}_y$ . Для дейтеридів  $\text{HfFe}_2\text{D}_{4.0}$ ,  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}\text{D}_{7.2}$  та  $\text{Hf}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.6}\text{D}_{4.2}$ , встановлено кристалічну структуру водневої підґратки. Показано розпорядкування металевої матриці для сплавів з низьким вмістом Оксигену ( $x=0\dots 0.3$ ). Вперше встановлено залежність схильності до диспропорціонування від кількості Оксигену для стабілізованих сполук на прикладі  $(\text{Ti,Zr})_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ .

### **Оцінка достовірності і новизни результатів дисертаційної роботи:**

Достовірність результатів експериментальних досліджень ґрунтується на кваліфікованому використанні сучасного обладнання з наступним опрацюванням одержаних даних за допомогою сучасного комп'ютерного забезпечення, що гарантує їхню надійність. Сформульовані у дисертації висновки є логічними та науково обґрунтованими. Їхня достовірність не викликає сумнівів. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 11 статтях у фахових наукових виданнях, з них 3 – у міжнародних виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus, та тезах 14 доповідей на українських та міжнародних наукових конференціях.

За результатами перевірки програмою UNICHECK фірми ТОВ “Антиплагіат” на наявність запозичень, використання ідей, наукових результатів і матеріалів інших авторів без належного посилання на першоджерело не виявлено.

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

Для стабілізованих ІМС на основі Титану, Цирконію та Гафнію, які містять  $p$ -елементи, експериментально встановлено зміну властивостей сорбції-десорбції водню в залежності від їхнього складу та структури. Отримані результати вносять суттєвий вклад у розвиток уявлень в галузі хімії металогідридів та гідридного матеріалознавства. Вони можуть бути основою для цілеспрямованого пошуку нових матеріалів–поглиначів водню з покращеними характеристиками. Для сплавів, що диспропорціонують у водні, показано можливість покращення їх стабільності при введенні неметалевих атомів втілення. Дані про кристалічну структуру та воденьсорбційні властивості стабілізованих сполук на основі Ti, Zr та Hf можна рекомендувати як довідковий матеріал для спеціалістів у галузі неорганічної хімії, хімії твердого тіла та гідридного матеріалознавства.

За актуальністю, новизною, науковим рівнем, обсягом, сукупністю одержаних результатів та глибиною їхнього аналізу дисертаційна робота **Ковальчука Ігоря Васильовича** на тему **“Нові гідриди стабілізованих інтерметалічних сполук на основі Титану, Цирконію та Гафнію”** є завершеним у межах поставлених завдань науковим дослідженням, містить особисто отримані здобувачем науково обґрунтовані результати, які розв’язують завдання синтезу, вивчення кристалічної структури та воденьсорбційних характеристик сполук, встановлення залежностей склад-структура-властивості для даного класу гідридних матеріалів, що має важливе значення в галузі неорганічної хімії, кристалохімії, хімії твердого тіла та гідридного матеріалознавства.

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 24.07.2013 року № 567 із змінами № 656 від 19.08.2015 року, № 1159 від 30.12.2015 року, № 567 від 27.07.2016 року, № 943 від 20.11.2019 року, № 607 від 15.07.2020 року а також вимогам Міністерства освіти і науки України до кандидатських дисертацій, а її автор, Ковальчук Ігор Васильович, 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. «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 р.

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

Вчений секретар  
ЛНУ ім. І. 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)