

## **РІШЕННЯ ЩОДО ПРИСУДЖЕННЯ НАУКОВОГО СТУПЕНЯ ДОКТОРА 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 доктора хімічних наук Морозу Миколі Володимировичу на підставі прилюдного захисту дисертації “Термодинамічні властивості халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів та фазові діаграми систем на їхній основі” у вигляді рукопису за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія 15 вересня 2021 року, протокол № 14/3.

Мороз Микола Володимирович, 1982 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив у 2004 році Рівненський державний гуманітарний університет Міністерства освіти і науки України за спеціальністю “Педагогіка і методика середньої освіти. Фізика та основи інформатики”.

Наукові ступені і вчені звання:

- кандидат фізико-математичних наук з 2011 року;
- доцент кафедри хімії та фізики з 2014 року.

З 2019 р. і дотепер докторант кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Дисертація виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

**Науковий консультант: Решетняк Олександр Володимирович** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

Здобувач має 39 опублікованих праць за темою дисертації, з них 0 праць написаних без співавторів, 1 розділ монографії у закордонному видавництві, 22

статті в наукових фахових виданнях, 18 з яких індексуються у наукометричній базі даних SCOPUS, в тому числі:

1. Tesfaye F. Chapter 3. The fast silver ion conducting solid-state electrolytes for deriving thermodynamic data / F. Tesfaye, **M. Moroz**, O. Reshetnyak, D. Lindberg, P. Taskinen, L. Hupa // Aamir Shahzad (Ed.). Thermophysical Properties of Complex Materials. – London : IntechOpen, 2020. – P. 27–45. (DOI: 10.1007/978-3-030-36556-1\_23).
2. **Moroz M.** Non-activation synthesis and thermodynamic properties of ternary compounds of the Ag–Te–Br system / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, S. Prokhorenko, O. Reshetnyak // Thermochim. Acta. – 2021. – Vol. 698. – P. 178862(1–7). (Doi: 10.1016/j.tca.2021.178862).
3. **Moroz M.** Solid-state electrochemical synthesis and thermodynamic properties of selected compounds in the Ag–Fe–Pb–Se system / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, Yu. Kogut, O. Pereviznyk, S. Prokhorenko, O. Reshetnyak // Solid State Sci. – 2020. – Vol. 107. – P. 106344(1–9). (Doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106344).
4. **Moroz M.** Determination of the thermodynamic properties of the  $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$  and  $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$  phases in the Ag–Cd–Sn–S system by the solid-state electrochemical cell method / M. Moroz, F. Tesfaye, P. Demchenko, M. Prokhorenko, D. Lindberg, O. Reshetnyak, L. Hupa // J. Chem. Thermodyn. – 2018. – Vol. 118. – P. 255–262. (Doi: 10.1016/j.jct.2017.12.001).

#### **Офіційні опоненти:**

**Чергинець Віктор Леонідович** – доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія, професор, завідувач лабораторії синтезу сцинтиляційних матеріалів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України **дав позитивний відгук із зауваженнями до дисертаційної роботи і автореферату:**

1. Наукова новизна, положення 5. Друге речення фактично є висновком з роботи.

2. Практичне значення, пункт 3. Це, безперечно, наукова новизна.

3. Дисертація, стор. 106, автореферат, стор.9: «За межами  $R(\text{Ag}^+)$  вихідний метастабільний склад ПЕ залишається практично незмінним, виконуючи роль електронного провідника при подальших вимірюваннях ЕРС. Виокремити рівноважну суміш фаз з ділянки  $R(\text{Ag}^+)$  для ХФА неможливо через її незначну кількість». Оскільки процес лежить в основі низькотемпературного електрохімічного синтезу, чи є міркування, як одержувати «значну кількість» стабільної фази?

4. Дисертація, стор. 124, автореферат, стор.13. Продукти розкладання  $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$  і  $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$  крім сірки не вказані, чи їх ідентифікували? Який рівень чистоти аргону.

5. Дисертація, стор. 127, автореферат, стор.14, Рис. 6. Чи є втрата маси на нижньому рисунку 0,02 мас.% значимою (питання до чистоти аргону).

6. Тут же, яким чином визначали тривалість витримки 72 год (3 доби). Чи є цей час достатнім для всіх систем.

7. Дисертація розд.7. Температура кипіння  $\text{HgI}_2$  – 623 К. Чи не впливало випаровування  $\text{HgI}_2$  з суміші на її склад (при концентраціях вище 33,3 мол.% у розплаві є вільний  $\text{HgI}_2$  у суміші з  $\text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2$ ).

#### **Зауваження до автореферату**

1. У шостому розділі... Система  $\text{Ag-S-Cl-Br}$ . «в декількох концентраційних ( $0 \leq x \leq 0,4$ ;  $0 \leq x \leq 0,5$ ) та температурних ( $370 \leq T/K \leq 395$ ;  $465 \leq T/K \leq 490$ ) інтервалах». Другий (ширший) концентраційний інтервал включає перший. З дисертації (розділ 6) стає зрозумілим, що перший інтервал концентрацій досліджено у першому температурному інтервалі, а другий – у другому.

2. Висновки. «8. ... Суперіонну сполуку  $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}$  вперше отримано низькотемпературним синтезом із метастабільних сумішей  $\text{Ag}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{AgBr}$  та  $\text{SnSe}$ , приналежних ділянкам  $\text{AgSnSe}_2$ – $\text{AgBr}$ – $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}$ – $\text{SnSe}$  та  $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}$ – $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ – $\text{SnSe}$ – $\text{AgBr}$ . Синтез здійснено в позитивних електродах

електрохімічних комірок». В авторефераті про це не йдеться. В дисертації отримано тільки дані, що вказують на її існування.

3. Стр.26. Абзац перед висновками: «Співпадіння розрахованих та літературних значень  $\Delta_f G$   $Ag_8SnSe_6$  підтверджує існування в рівноважному концентраційному просторі системи  $Ag-Sn-Se-Br$  сполуки  $Ag_7SnSe_5Br$  за  $T < 520 K$ ». Яким чином дані першої сполуки підтверджують існування іншої. Це треба пояснити.

### **Зауваження до тексту дисертації**

1. Стр.38. Посилання 133 (власну роботу, що є складовою дисертації), автор використовує у літературному огляді як джерело, а в розділі 5.3 обговорює її результати. Краще було б використати її тільки в останньому випадку і зіставити з іншими літературними даними.

2. Стр. 75. Рівень чистоти 99,5 % (менше, ніж 3N) відповідає ч.д.а. і навряд чи може вважатись високим рівнем чистоти.

3. Стр.105. Який опір електрохімічної комірки?

4. Стр.128. Отриману різницю температур поліморфного перетворення можна пояснити тим, що розкладання  $Ag_2FeSn_3S_8$  відбувається в умовах різного зовнішнього тиску.

### **Неузгодженості, помилки**

1. Дисертація, стор. 75, нижній абзац. Речення «Халькогеніди  $GeS_2$ ,  $GeSe_2$  ...» незрозуміле.

2. Дисертація, стор. 106, автореферат, стор.8: «В  $R(Ag^+)$  катіони срібла не взаємодіють із складовими ПЕ, тобто не є фазою». Катіони не можуть бути фазою.

3. Помилки: стор. 218: «фази насичені елементом зазначеним в дужках» – пропущено кому. Стр. 256, висновок 4: «Кристалічна ґратка фази  $Ag_8SnSe_6$  легованої бромом характеризується ...», пропущено коми (дієприкметниковий зворот).

**Сергєєв Валентин Вікторович** – доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія, професор, професор кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету “Львівська політехніка” **дав позитивний відгук із зауваженнями:**

1. В списку умовних позначень автор пише, що стандартний стан відповідає температурі 298,15 і тиску 100 кПа, в той час, як в термодинаміці температура не стандартизується.

2. В другому розділі не наведено конкретних даних про чистоту використаних речовин і відповідно немає висновку про їх придатність до прецизійних термодинамічних вимірювань.

3. В більшості таблиць енергія Гіббса і ентальпія наведені для утворення речовини, а для ентропії наведено абсолютне значення, що дещо погіршує сприйняття матеріалу.

4. Бажано було би хоча би для однієї з систем провести пряме калориметричне визначення теплот фазових переходів для підтвердження надійності одержаних результатів.

5. В роботі не має розділу присвяченому загальному обговоренню всіх одержаних результатів, внаслідок чого створюється враження, що вона складається з чотирьох окремих експериментальних досліджень.

6. Також бажано було би провести аналіз впливу будови досліджених сполук на термодинамічні властивості їх систем.

**Гулай Любомир Дмитрович** – доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія, професор, завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки **дав позитивний відгук із зауваженнями:**

1. В розділі 1 при характеристиці сполук потрібно також вказувати приналежність структури сполуки до певного структурного типу.

2. В розділі 1.2.1.3 вказано, що сполука  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  має кубічну структуру (просторова група  $F-43m$ ,  $a = 1.1566$  нм). Ця сполука має декілька модифікацій. Не вказано, до якої модифікації відноситься ця інформація.

3. При огляді літератури по системах  $\text{Ag}-\{\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pb}\}-\{\text{Ge}, \text{Sn}\}-\{\text{S}, \text{Se}\}$  (розділ 1.3.2) не згадано про існування сполук структурного типу  $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$  (просторова група  $P2_13$ ), які також існують у цих системах.

4. Для сполуки  $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$  (с. 67) число формульних одиниць  $Z = 2$ . В роботі вказано 16.

5. При аналізі дифрактограм отриманих речовин для окремих зразків використано повнопрофільний метод, який дозволяє отримати більше інформації про якісний і кількісний склад отриманого зразка. Чому цей метод не використано при аналізі всіх зразків?

6. При розшифровці дифрактограм зразків потрібно вказувати детальнішу інформацію про структуру знайдених сполук, так як багато з них мають декілька модифікацій.

### **На автореферат та дисертацію надійшло 11 відгуків:**

1. Відгук за підписом завідувача кафедри фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ "Український хіміко-технологічний університет", член-кор. НАН України, заслуженого діяча науки і техніки України, д.х.н., проф. **Веліченка О.Б.** та професора цієї ж кафедри, д.х.н., проф. **Лук'яненко Т.В.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

*На наш погляд після кожного розділу автореферату було б доцільним наводити узагальнення, щоб полегшити сприйняття читачами наведених результатів. Разом з тим це є побажання, яке не впливає на високу якість виконаної роботи.*

2. Відгук за підписом завідувача кафедри фізичної хімії Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф. **Мчедлова-Петросяна М.О.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1) *Стосовно стор. 8 та рис. 1: бажано було би представити приклад рівняння електродної реакції та рівняння для ЕРС.*

2) *В таблицях 3, 8-10 є зайві значущі цифри.*

3. Відгук за підписом професора кафедри загальної хімії та хімічного матеріалознавства Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, д.х.н., проф. **Фочука П.М.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

*По змісту автореферату можна зробити наступне зауваження: у таблицях 1-6, 8-10 та на рис. 7 і 11 результати представлені з завищеним числом значущих цифр, що не відповідає точності проведених досліджень.*

4. Відгук за підписом завідувача відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України, д.х.н., проф. **Зінченка В.Ф.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1) *Оскільки досліджувані автором сполуки мають змішану – йонно-електронну провідність, не зрозуміло, як автор враховує вплив електронної компоненти на значення електрорушійної сили.*

2) *Шкода, що важливі з практичної точки зору розробки автора не захищено жодним патентом.*

5. Відгук за підписом професора кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, д.х.н., доц. **Роїка О.С.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1) *Існує певна термінологічна незгодженість, як то “X-променевий фазовий аналіз..” та “.. лабораторія рентгеноструктурного аналізу ..” (с.5).*

2) *На рис. 5 (с. 13) слід було вказати сполуку  $Ag_2FeSnS_4$ , а також вказати яким методом встановлені концентраційні межі області розширення в рідкому стані (область 3).*

6. Відгук за підписом завідувача кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету "Львівська політехніка", д.х.н., проф. **Шаповала П.Й.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

- 1) На фазовій діаграмі (Рис. 2, стор. 10) сполука  $FeS$  за  $T=460\text{ K}$  відповідно до діаграми стану системи  $Fe-S$  мала би позначатись областю розміром  $\sim 2\text{ ат.}\%$  та із неї виходити не одна, а дві лінії, що обмежують двофазну область із  $FeS$  та  $Ag_2FeS_2$ .
- 2) Чи досліджувались області гомогенності потрійних сполук, позначених на фазових діаграмах систем (Рис. 2, ст. 10; Рис. 7, ст. 16; Рис. 11, ст. 23), оскільки вони всі позначені однаковими крапками, а з цього слідує, що вони мають однаково малу область гомогенності? І чи може мати вплив методу синтезу на такі параметри?
- 3) В авторефераті вказано, що проводили  $X$ -променевий фазовий аналіз досліджуваних зразків, а про виконання рентгеноструктурного аналізу не згадується. Яким чином встановлено точний стехіометричний склад для сполук, які синтезовано вперше –  $Ag_{23}Te_{12}Cl$ ,  $Ag_{19}Te_6Cl_7$ ? Якщо рентгеноструктурний аналіз проводився, то варто було б вказати програмні засоби, використані для цього.
- 4) З тексту автореферату не зрозуміло, яким чином визначали площу піку (заштрихована частина) із непрямолінійною формою базової лінії на ДСК та ТГ-кривих (Рис. 6а, б)?
- 5) На Рис. 9 (ст. 18) не вказано тип випромінювання рентгенівської трубки дифрактометра, за допомогою якого отримано наведені  $X$ -променеві дифрактограми сплавів.

7. Відгук за підписом професора хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, д.х.н., проф. **Неділька С.А.**, та старшого наукового співробітника цього ж факультету, д.х.н. **Дзязько О.Г.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1) На стор. 15 автор описує метастабільний набір фаз системи Ag-Fe-Se і наводить його на рис. 7а. На жаль автор не описує умов одержання цього метастабільного стану. Вказано лише, що метастабільний і рівноважний стани одержані при  $T < 600$  К.

2) На жаль, з автореферату не можна зрозуміти, чому автор в системах Ag-{Zn, Cd, Pb}-{Ge, Sn}-{S, Se, Te} вводить Zn, Cd, Pb, а не Zn, Cd, Hg (Розділ 5). Хоча в той самий час, автор в сьомому розділі вивчає системи, які містять Hg, а не Pb.

3) Висновок 9 (стор. 28) носить констатуючий характер і його можна було б опустити.

8. Відгук за підписом доктора технічних наук, професора, доктора технології, керівника групи по синтезу матеріалів Школи хімічної технології Університету Аалто (Гельсінкі, Фінляндія) **Гасика М.М.**

Відгук позитивний без зауважень.

9. Відгук за підписом чл.-кор. НАН Азербайджану, професора, зам. директора з наукової роботи Інституту каталізу та неорганічної хімії **Бабанли Магомед Баба огли.**

Відгук позитивний без зауважень.

10. Відгук за підписом зав. відділу Інституту фізики напівпровідників НАН України, д.х.н., проф. **Томашика В.М.**

Відгук позитивний без зауважень.

11. Відгук за підписом старшого наукового співробітника відділу пористих речовин і матеріалів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, д.х.н. **Щербань Н.Д.**

Відгук позитивний без зауважень.

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

1. **Аксіментьєва О.І.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; без зауважень.

2. **Дутка В.С.**, доцент, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

Робота написана добре. Висновки, в принципі, всі обґрунтовані. Тільки те, що я задав запитання, має бути якийсь практичний вихід, натяк на практичне використання.

3. **Обушак М.Д.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; без зауважень.
4. **Макота О.І.**, доцент, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; без зауважень.
5. **Яремко З.М.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; без зауважень.
6. **Котур Б.Я.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; коментар:

Я особисто читаю для наших магістрів курс Фізико-хімічний аналіз багатокомпонентних систем. Я із задоволенням переглянув Ваш ілюстративний матеріал, конкретні дослідження, дуже гарні рисунки. Ці матеріали я із задоволенням використаю в навчальному процесі при викладанні згаданого курсу, зокрема приклади різноманітної триангуляції конкретних систем, в т.ч. почетвірних. Я би навіть просив це записати, що дана робота буде мати практичне використання при підготовки магістрів зі спеціальності 102 – Хімія.

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 **Мороза Миколи Володимировича** на тему **“Термодинамічні властивості халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів та фазові діаграми систем на їхній основі”**, подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Дисертаційна робота Мороза Миколи Володимировича присвячена вирішенню важливої наукової проблеми щодо з'ясування фазового складу рівноважного  $T$ - $x$  простору низки складних срібловмісних халькогенідних та халькогалогенідних систем за температур, коли енергії теплового руху атомів недостатньо для зміни кристалічної структури фаз та переходу систем від метастабільного до термодинамічно рівноважного стану ( $T < 600$  K), а також поділу концентраційного простору систем за участі низькотемпературних модифікацій тернарних та тетрарних сполук та розрахунку їх основних термодинамічних властивостей. Розробка методики низькотемпературного ( $T < 600$  K) синтезу тернарних та тетрарних сполук в позитивному електроді електрохімічної комірки складає значну частину роботи. Також здійснено комплексне вивчення термодинамічних властивостей халькогенідів і халькогалогенідів деяких перехідних металів та встановлено фазові діаграми систем на їхній основі. Виявлені закономірності та взаємозв'язки є значним внеском для фізичної хімії та матеріалознавства.

Дисертаційна робота Мороза М.В. виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка та на кафедрі хімії та фізики Національного університету водного господарства та природокористування (м. Рівне). Робота виконувалась в межах трьох фундаментальних та однієї прикладної держбюджетних тем, а саме: “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями” (2017–2019 рр., № державної реєстрації 0117U001235),

“Синтез, фізико-хімічні та термодинамічні властивості нанорозмірних та наноструктурованих матеріалів для електрохімічних систем” (2020–2022 рр., № державної реєстрації 0120U102184) кафедри фізичної та колоїдної хімії та “Наукові та експериментальні основи виготовлення композитних оксидних, халькогенідних матеріалів з пролонгованим ресурсом експлуатації” (2021–2022 рр., № державної реєстрації 0121U109620) кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, у яких дисертант брав безпосередню участь як виконавець, а також “Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей макро- та нанорозмірних оксидних, халькогенідних та халькогалогенідних напівпровідникових сплавів” (2019–2023 рр., № державної реєстрації 0119U000582), яка виконувалась на кафедрі хімії та фізики Національного університету водного господарства та природокористування, в якій дисертант брав безпосередню участь як науковий керівник.

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

Методами фізико-хімічного аналізу вперше з’ясовано механізми формування, температурні та концентраційні інтервали існування тетрарних сполук  $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ ,  $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ ,  $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$  та  $\text{Ag}_4\text{HgSe}_2\text{I}_2$ .

Уперше в позитивних електродах електрохімічних комірок здійснено низькотемпературний ( $T < 600$  K) синтез рівноважного набору фаз окремих ділянок концентраційного простору досліджуваних систем, що містять сполуки  $\text{AgFeX}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{FeX}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{FeDSe}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{FeGeTe}_4$ ,  $\text{Ag}_{6,72}\text{Pb}_{0,16}\text{Ge}_{0,84}\text{S}_{5,20}$ ,  $\text{Ag}_{6,48}\text{Pb}_{0,19}\text{Ge}_{0,81}\text{S}_{5,05}$ ,  $\text{Ag}_7\text{SnSe}_5\text{Br}$ ,  $\text{Ag}_{19}\text{Te}_6\text{Y}_7$ ,  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Y}_3$ ,  $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Y}$ ,  $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Y}$  ( $D = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $Y = \text{Cl}, \text{Br}$ ) та  $\text{Ag}_3\text{TeBr}$  з метастабільних сумішей простих речовин, або ж простих речовин та бінарних чи тернарних сполук.

Уперше виявлено особливість поліморфізму сполук  $\text{AgFeSe}_2$ ,  $\text{AgFeTe}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{FeSnSe}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$  та  $\text{Ag}_2\text{FeGeTe}_4$ , які існують в двох температурних інтервалах  $T$ - $x$  простору відповідних систем, розділених двофазною областю.

Уперше запропоновано підхід до з'ясування фазового стану (рівноважний чи метастабільний) окремих тернарних чи тетрарних неорганічних сполук за умов, коли існують кінетичні перешкоди досягненню стану термодинамічної рівноваги, який полягає у співставленні значень ЕРС електрохімічних комірок з різними співвідношеннями гетерофазних сумішей позитивних електродів при низькотемпературному синтезі фаз.

Уперше з'ясовано рівноважний фазовий склад низки ділянок багатоелементних систем за  $T < 600$  К шляхом порівняння стандартних значень енергій Гіббса ( $\Delta_f G^\circ$ ) утворення сполук у межуючих фазових областях. Співпадіння значень  $\Delta_f G^\circ$  розрахованих за принципово різними потенціалвизначаючими реакціями є доказом достовірності поділу концентраційного простору систем за участі досліджуваних сполук.

Уперше розраховано основні термодинамічні функції 30 тернарних та тетрарних халькогалогенідів та халькогалогенідів за температурними залежностями ЕРС електрохімічних комірок. Для частини сполук визначено ентальпії фазових переходів.

Уперше запропоновано аналітичні рівняння температурних змін молярних теплоємностей сполук  $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$  та  $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ .

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

Отримані в роботі результати характеризуються доброю відтворюваністю і є взаємодоповнюючими. Експериментальний матеріал, наведений у дисертаційній роботі, одержаний із використанням сучасного обладнання і широко апробованих фізико-хімічних методів дослідження. Достовірність експериментальних досліджень базується на використанні різноманітних взаємодоповнюючих фізико-хімічних методів: X-променевого фазовий аналіз, диференційний термічний аналіз, диференційна скануюча калориметрія та термогравіметричний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, енергодисперсійний X-променевого аналіз. Термодинамічні властивості сполук розраховано методом вимірювання ЕРС електрохімічних комірок.

Обробку експериментальних даних здійснено за допомогою сучасних комп'ютерних програм, які забезпечують надійність та достовірність розрахункових величин. Значна кількість отриманих результатів доповнена чи підтверджена з використанням різних методів. Сформульовані у дисертації висновки є логічними та науково обґрунтованими. Достовірність отриманих результатів не викликає сумнівів, вони відповідають сучасним теоретичним концепціям в галузі фізичної хімії, неорганічної хімії та матеріалознавства.

За матеріалами дисертації опубліковано 39 наукових праць, у тому числі 1 розділ монографії у закордонному видавництві, 22 статті у наукових фахових виданнях (18 з яких у журналах та збірниках, які індексуються міжнародними наукометричними базами даних Scopus та/або Web of Science, 3 праці у наукових фахових виданнях України, 1 статтю в закордонному виданні) та 16 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних 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**

Результати проведених досліджень фазових рівноваг та термодинамічних властивостей халькогенідів і халькогалогенідів деяких перехідних металів можуть бути використані для розробки нових методів та вибору умов синтезу напівпровідникових матеріалів із заданим набором фізико-хімічних властивостей. Окрім того, результати розрахунків термодинамічних функцій сполук є основою для подальшого моделювання фазового простору багатоелементних систем CALPHAD методами.

Аргументовано доцільність використання як твердого електроліту електрохімічних комірок більш технологічно простих склоподібних матеріалів  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br}$  та  $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{I}$  порівняно з кристалічними сполуками  $\alpha\text{-AgI}$  і  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ . Описані методологічні особливості виконання вимірювань ЕРС з

різними твердими електролітами, нерівноважними сумішами фаз позитивних електродів ЕХК тощо можуть бути використані для подальшого вдосконалення експериментальних методик визначення термодинамічних властивостей неорганічних сполук та реакцій за їхньої участі.

На прикладі сполук  $\text{AgFeSe}_2$ ,  $\text{AgFeTe}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{FeSnSe}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{FePbSe}_4$  та  $\text{Ag}_2\text{FeGeTe}_4$  показано, що низькотемпературний електрохімічний синтез у потенціалвизначаючих електрохімічних процесах є перспективним методом отримання таких матеріалів за відносно низьких температур ( $T < 600 \text{ K}$ ), що суттєво розширює перелік магнітних напівпровідників, які можуть представляти інтерес для сучасної електроніки.

Отримані наукові результати можуть бути використані у навчальному процесі, зокрема, при викладанні курсів “Фізична хімія”, “Електрохімія”, “Фізика і хімія твердого тіла” та “Фізико-хімічний аналіз багатокомпонентних систем” тощо для студентів, підготовка яких ведеться за спеціальностями, які відповідають галузі знань 10 Природничі науки.

Дисертаційна робота Мороза Миколи Володимировича на тему “Термодинамічні властивості халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів та фазові діаграми систем на їхній основі” є завершеним в межах поставлених завдань науковим дослідженням, містить особисто отримані здобувачем науково обґрунтовані результати, які розв’язують важливу наукову проблему щодо з’ясування фазового складу рівноважного  $T$ - $x$  простору низки складних срібловмісних халькогенідних та халькогалогенідних систем за температур, коли енергії теплового руху атомів недостатньо для зміни кристалічної структури фаз та переходу систем від метастабільного до термодинамічно рівноважного стану, а також поділу концентраційного простору систем за участі низькотемпературних модифікацій тернарних та тетрарних сполук та розрахунку їх основних термодинамічних властивостей. Дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 02.00.04 – фізична хімія.

За актуальністю, новизною, науковим рівнем, обсягом, сукупністю одержаних результатів, глибиною їхнього аналізу, достовірністю висновків, а також практичною цінністю дисертаційна робота Мороза М.В. “Термодинамічні властивості халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів та фазові діаграми систем на їхній основі” відповідає вимогам п. 9, 10, 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, № 943 від 20.11.2019, № 607 від 15.07.2020 року, а також вимогам Міністерства освіти і науки України до докторських дисертацій, а її автор, Мороз Микола Володимирович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

На підставі результатів таємного голосування та прийнятого висновку спеціалізована вчена рада Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка присуджує Морозу Миколі Володимировичу науковий ступінь доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Головуючий на засіданні  
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.

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 р.

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

Вчений секретар ЛНУ ім. Івана Франка, доц.

Грабовецька О. С.

Атестаційна справа зареєстрована у МОН України під № \_\_\_\_\_

Затверджено рішення спеціалізованої вченої ради про присудження наукового ступеня доктора хімічних наук рішенням атестаційної колегії МОН України від «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 року.

Видано диплом \_\_\_\_\_

(серія, номер)

Начальник відділу \_\_\_\_\_

(прізвище, ініціали)