

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертацію
Олександра Петровича КОНОНЮКА

„Воденьсорбційні та гідролізні властивості нових гідридних композитів
Mg-ІМС та Mg-ІМС-С”,

поданої на здобуття наукового ступеня *доктора філософії*

з галузі знань 13 – Механічна інженерія
за спеціальністю 132 – Матеріалознавство

Актуальність теми

Гідрид магнію є перспективним матеріалом для зберігання та транспортування водню. Однак він має суттєвий недолік – для пришвидшення кінетики реакцій сорбції-десорбції необхідна висока робоча температура. Для цього магній розмелюють, що зумовлює утворення матеріалу з високою концентрацією дефектів та формування високодисперсної мікроструктури. Це суттєво підвищує швидкість процесів абсорбції-десорбції водню та знижує необхідну температуру. Також, під час помелу, до магнію додають різноманітні каталітичні добавки, які покращують дифузію водню у матрицю магнію. Отримані гідридні композити використовують у пристроях гідролізного генерування водню, наприклад, для живлення паливних комірок. Основною проблемою реакції гідролізу гідриду магнію є формування пасиваційного шару на поверхні частинок гідриду магнію, що уповільнює реакцію. Для запобігання цьому, під час гідролізу використовують різноманітні розчини, які руйнують чи уповільнюють формування пасиваційної плівки. У дисертаційній роботі досліджено гідрування магнію з добавками інтерметалічних сполук, оксидів і перовскітів та реакції гідролізу отриманих композитів у різних розчинах. Тому, дана робота є актуальною, а отримані результати є важливими як з наукової так і з практичної точки зору.

Про актуальність теми дисертації також свідчить її тісний зв'язок із тематикою відділу водневих технологій та матеріалів альтернативної енергетики Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України, який здійснював підготовку здобувача, зокрема:

- науково-дослідної роботи III-12-21 „Розроблення матеріалів для альтернативної енергетики за використання водневих технологій та з врахуванням впливу робочих середовищ”, № держреєстрації 0121U108956 (2021–2023 рр.); виконавець;
- науково-дослідної роботи ГД-2070 „Розроблення нових функціональних матеріалів для потреб водневої енергетики”, № держреєстрації 0120U104880 (2020–2023 рр.); виконавець;
- науково-дослідної роботи 45-04/05 „Синтез нових воденьсорбційних композитів для використання в пристроях для акумулювання та гідролізного генерування водню пористи-

ми додатками на основі Co та Fe”, № держреєстрації 0123U102985 (2023–2024 pp.); відповідальний виконавець.

Новизна представлених результатів проведених здобувачем досліджень

- Синтезовано нові гідридні композити на основі магнію з високою водневою ємністю на одиницю маси. Показано вплив різних каталізаторів і якості вихідного магнію на кінетику гідрування чи дегідрування магнію за різних температур.
- Досліджено та пояснено вплив каталізаторів та мікроструктури порошку гідриду магнію на десорбування водню за різних швидкостей нагріву. Проведено обчислення енергії активації для деяких композитів.
- Синтезовані композити протестовано у реакціях гідролізу у різних розчинах. Показано високі показники об’єму виділеного водню та ступеня конверсії і пояснено їх залежність від складу розчину.

Практичне значення отриманих результатів

- Вперше протестовано нові гідридні композити ($\text{MgH}_2\text{-Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{0.6}\text{H}_{-10}\text{-C}$, $\text{MgH}_2\text{-Ti}_3\text{Fe}_3\text{OH}_x\text{-C}$, $\text{MgH}_2\text{-Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}\text{-C}$, $\text{MgH}_2\text{-TiFeH}_x\text{-C}$, $\text{MgH}_2\text{-ZrNi}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{-C}$, $\text{MgH}_2\text{-TbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3\text{-C}$ та $\text{MgH}_2\text{-Dy}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{FeO}_3\text{-C}$) у реакціях гідролізного генерування водню з використанням дистильованої води і розчинів MgCl_2 . Показано, що 0,04...0,1 М концентрація хлориду магнію є оптимальною.
- Реакцією гідролізу впродовж 2000 с досягнуто ступінь перетворення у 80–85% для гідридних композитів $\text{MgH}_2\text{-Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}\text{-C}$, $\text{MgH}_2\text{-Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.3}\text{-C}$ і $\text{MgH}_2\text{-TiFe}\text{-C}$ та 84–87% для $\text{MgH}_2\text{-TbFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3\text{-C}$ та $\text{MgH}_2\text{-Dy}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{FeO}_3\text{-C}$.

Результати отримані під час виконання дисертаційної роботи можуть бути використані як довідковий матеріал для аналізу воденьсорбційної ємності, температури десорбції, кінетики сорбції та термодесорбції водню, механохімічного гідрування композитів та ступеня конверсії і об’єму виділеного водню в реакціях гідролізу. Показано, що синтезовані гідридні композити можуть мати подвійне використання: у воденьакумулюючих пристроях для транспортування і зберігання водню, а також для його одержання методом гідролізу.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації забезпечується фізично коректним застосуванням експериментальних методів матеріалознавчих досліджень, зокрема механохімічні методи синтезу, термодесорбційна та сканівна електронна спектроскопія, рентгенофазовий аналіз, метод Кіссінджера для визначення енергії активації та гідроліз як метод генерування водню; точністю вимірювання та статистичною обробкою результатів експерименту; узгодженням отриманих даних з відомими в літературі результатами; фізичною несуперечливістю результатів та задовільною уз-

годженістю експериментальних і розрахункових результатів; практичним підтвердженням одержаних висновків та рекомендацій.

Рівень виконання поставленого наукового завдання, оволодіння здобувачем методологією наукової діяльності

Подана Олександром КОНОНЮКОМ дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії має відповідний рівень виконання поставленого наукового завдання та засвідчує оволодіння здобувачем методологією наукової діяльності. Сформульована тема дисертації відповідає її фактичному змісту. Предмет дослідження, його мета і завдання, повністю узгоджуються між собою, а сама дисертаційна робота має чітку логічну структуру. Вибір об'єкту та методів дослідження, а також обсяг проведених досліджень є достатніми та адекватними. Всі висновки достатньо обґрунтовані та впливають з представленою дослідження. Тому вважаю, що здобувач набув теоретичні знання, уміння, навички та компетентності, визначені відповідно до восьмого рівня Національної рамки кваліфікацій, затвердженої постановою Кабінету Міністрів України від 23 листопада 2011 р. № 1341 (Офіційний вісник України, 2011 р., № 101, ст. 3700; 2020 р., № 54, ст. 1670), провів власне наукове дослідження, оформлене у вигляді дисертації, та опублікував основні його наукові результати.

Оцінка наукового рівня дисертації і наукових публікацій здобувача

Основні наукові положення та результати, які становлять суть дисертації, отримані автором самостійно. Вибір теми, формування завдань та аналіз результатів проведених досліджень виконано спільно з науковим керівником. Загалом за результатами досліджень опубліковано 10 наукових праць, у тому числі 5 статей у періодичних наукових виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз даних WoS або Scopus), 5 доповідей та тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій, зокрема:

- статті у періодичних наукових виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз даних WoS або Scopus¹

1. Zavaliy I., Berezovets V., Denys R., **Kononiuk O.**, Yartys V.: Hydrogen absorption-desorption properties and hydrolysis performance of MgH₂-Zr₃V₃O_{0.6}H_x and MgH₂-Zr₃V₃O_{0.6}H_x-C composites. *J. Energy Storage*. 2023. Vol. 65, art. no. 107245. doi: 10.1016/j.est.2023.107245 (Scopus, WoS).

¹ Належність наукового видання до першого – третього квантилів (Q1–Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports визначається згідно з рейтингом у році, в якому опублікована відповідна публікація члена разової ради або у разі, коли рейтинг за відповідний рік не опублікований на дату утворення разової ради, згідно з останнім опублікованим рейтингом.

2. Berezovets V., **Kononiuk O.**, Denys R., Zavalii I.: Synthesis and hydrogen sorption of MgH₂ composites with TiFe and Ti₃Fe₃O additions. *Material Science*. 2023. Vol. 59. No. 2. P. 198–204. doi: 10.1007/s11003-024-00763-0 (Scopus, WoS).

3. **Kononiuk O.**, Zavalii I., Berezovets V., Kytsia A., Borukh I.: Hydrogen generation by hydrolysis of magnesium hydride composites with TiFe/Ti₃Fe₃O and graphite. *Material Science*. Vol. 59, No. 3. P. 313–319 (2023). doi: 10.1007/s11003-024-00779-6 (Scopus, WoS).

4. **Kononiuk O.P.**, Zavalii I.Yu., Berezovets V.V., Kytsya A.R., Lutsyuk I.V., Vasylechko L.O., Chekailo M.V., Solonin Yu.M. Catalytic influence of RTO₃ perovskites on hydrogen storage and hydrolysis properties of magnesium hydride. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2023. Vol. 62, Nos. 5–6. P. 372–381. doi: 10.1007/s11106-023-00400-6 (Scopus, WoS).

5. Shved O.V., Bulyk I.I., Mudry S.I., Borukh I.V., **Kononiuk O.P.**: Interaction of the TA12–xNi_x (T = Zr, Hf) Laves Phases with Hydrogen. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. Vol. 57, Nos. 9–10. P. 605–612. doi: 10.1007/s11106-019-00022-x (Scopus, WoS).

▪ наукові публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

6. **КОНОНИУК О.**, Березовець В., Борух І., Денис Р., Завалій І. Механохімічний синтез та властивості нових гідридних композитів на основі магнію. *Львівські хімічні читання–2023*: зб. наук. праць ХІХ наук. конф., 29–31 травня 2023, Львів: Львівський Національний Університет імені Івана Франка, 2023. С. 90.

7. Zavalii I.Yu., Berezovets V.V., **Kononiuk O.P.**, Lutsyuk I.V., Vasylechko L.O., Kytsya A.R., Borukh I.V. Hydrogenation and hydrolysis properties of MgH₂ composites with additions of RMO₃ perovskites. *Nanotechnology and nanomaterials NANO–2023*: Book of abstract on Int. research and practice conf., 16–19 August 2023, Bukovel: 2023, С. 154.

8. Zavalii I., Berezovets V., Kytsya A., **Kononiuk O.**, Yartys V. Hydrogen Generation by Hydrolysis of Novel Mg-Based Composites. *Nanomaterials & Adv. Energy Storage Systems*: Proc. on 11th Int. Conf., 17–21 July 2023, Akyaka-Mugla (Turkey): 2023, mescisorg.files.wordpress.com/2023/06/m-52-ihor_zavalii_final.pdf. Accessed 19 June 2024

9. Berezovets V.V., **Kononiuk O.P.**, Zavalii I.Yu., Kytsya A.R., Borukh I.V. Hydrogen generation by hydrolysis of MgH₂ – Ti-based IMC – C composites. *HighMatTech-2023*: Book of abstract on 8th Int. Materials Sci. Conf., 2–6 October 2023, Kyiv: 2023, С. 66.

10. **Kononiuk O.P.** Influence of oxygen-stabilized η-phase on the hydrolysis properties of MgH₂. *Materials Science and Surface Engineering MSSE–2023*: Book of abstract on Int. Young Scientists Conf., 27–29 September 2023, Lviv: Karpenko Physico-Mechanical Institute of the National Academy of Science of Ukraine, 2023, С. 60–61. doi: 10.15407/msse2023.

У повному обсязі дисертація доповідалась, обговорювалась та була рекомендована до захисту на розширеному науковому семінарі водневих технологій та матеріалів альтернативної енергетики Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України.

Отже, кількість та якість опублікованих праць де опубліковано основні наукові результати дисертаційної роботи відповідає вимогам Наказу МОН „Про опублікування результатів дисертацій на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук” від 23.09.2019 р. № 1220.

Оцінка мови та стилю дисертації. Дані про відсутність текстових запозичень та порушень академічної доброчесності

Дисертація, у вигляді спеціально підготовленого рукопису, написана українською мовою, послідовно за формально-логічною структурою з дотриманням наукового стилю. Виклад матеріалу супроводжується необхідною та достатньою кількістю рисунків, графіків та таблиць. За результатами перевірки та аналізу матеріалів дисертації не було виявлено ознак академічного плагіату, самоплагіату, фабрикації, фальсифікації (Протокол перевірки роботи на плагіат системою UNICHECK від 26.06.2024 р., ID перевірки 1016392085). Оригінальність тексту дисертації становить 94,88%. Запозичення, виявлені у роботі, оформлені коректно, і не мають ознак плагіату. Кваліфікаційна наукова робота, яка виконана здобувачем ступеня доктора філософії особисто, містить наукові результати проведених ним досліджень та подана з метою присудження йому ступеня доктора філософії.

Зауваження щодо змісту та оформлення дисертації

1. В описі наукової новизни варто було б додати кількісну характеристику тривалості гідрування після додавання каталітичних додатків ($Zr_3V_3O_x$, $Ti_{4-x}Fe_{2+x}O_y$, $Zr(Ni, Al)_2$, RTO_3), а також графіту.
2. Описуючи методику експерименту (розділ 2, пункт 2.4) доцільно було б визначити тривалість реакції гідролізу.
3. Для аналізу мікроструктурних досліджень використано енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію (EDX) лише для композитів $MgH_2-Ti_3Fe_3O-C$ (п. 3.2.3). Порівняльний аналіз однотипних структурних досліджень підсилює доказову базу проведеного дослідження.
4. При описі результатів дослідження впливу тривалості помелу на вихід водню з композиту $MgH_2-Ti_3Fe_3O-C$ під час гідролізу (п. 3.2.6) доцільно було б визначити кількісну характеристику виділеного об'єму водню та ступінь конверсії залежно від тривалості помелу.
5. Для кращого візуального сприйняття графічні залежності термодесорбційної спектроскопії (рис. 3.55 і 3.65) варто було побудувати з використанням кольору чи символів.
6. При описі циклічності процесів сорбції та десорбції використовується різне написання цього терміну: „сорбція-десорбції” (ст. 2, 3, 16) „сорбція/десорбції” (ст. 4, 13, 17).

7. Незначна кількість мовних помилок (правописні, стилістичні тощо, напр. див. ст. 30, 36, 62, 134).
8. Незначна кількість технічних помилок (що виникли при комп'ютерному наборі тексту, верстці, напр. див. ст. 34, 36, 44, 129, 142), використання „коми” та „крапки” для позначення десяткового розділювача (ст. 129, 131, 134), повного (ст. 78, 80, 95) на скороченого слова таблиця (ст. 98, 100, 103) у тексті, тощо.

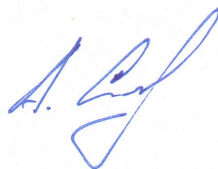
Зроблені вище зауваження не мають визначального впливу на загальну позитивну оцінку роботи.

Висновок про відповідність дисертаційного дослідження вимогам, представленим на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація Олександра КОНОНЮКА „Воденьсорбційні та гідролізні властивості нових гідридних композитів Mg-IMC та Mg-IMC-C”, виконана у відділі водневих технологій та матеріалів альтернативної енергетики Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України, є завершеним науковим дослідженням, оформленим у вигляді дисертації. Представлена робота за актуальністю, новизною отриманих результатів дослідження та їх практичним та теоретичним значенням, рівнем методичного вирішення поставлених завдань повністю відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. „Про затвердження вимог до оформлення дисертації”, Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії Постанова Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, а її автор Олександр Петрович КОНОНЮК заслуговує присвоєння ступеня доктора філософії з галузі знань 13 – Механічна інженерія за спеціальністю 132 – Матеріалознавство.

Рецензент:

д-р техн. наук, ст. наук. співроб.,
пров. наук. співроб. відділу
міцності матеріалів і конструкцій
у водневомісних середовищах
Фізико-механічного інституту
ім. Г.В. Карпенка НАН України



Андрій СИРОТЮК

