

ВІДГУК

офіційного опонента, кандидата хімічних наук, старшого наукового співробітника **Галій Оксани Зіновіївни** на дисертаційну роботу **Оприска Володимира Олександровича** «Синтез, структура та електрохімічні воденьсорбційні властивості сплавів AB_2 і AB_3 у системах $\{La, Pr, Nd, Y\}$ – (Mg) – $\{Ni, Co, Mn\}$ », поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 13 – Механічна інженерія за спеціальністю 132

Матеріалознавство

1. Актуальність теми дисертаційної роботи

Перехід до відновлюваної енергетики зумовлює гостру потребу в надійних матеріалах для акумулювання енергії, і водневі технології у цьому контексті займають провідне місце. Інтерметалічні гідридотвірні сполуки, зокрема, багатокomпонентні сплави типу AB_2 і AB_3 на основі рідкісноземельних металів, магнію та d -перехідних металів, є особливо привабливими завдяки високій об'ємній густині водню та його сорбції-десорбції за помірних умов; вони слугують активною речовиною негативних електродів Ni-MH акумуляторів. Необхідною ланкою при створенні воденьсорбційних матеріалів з прогнозованими і покращеними функціональними властивостями є встановлення взаємозв'язку між елементним складом, кристалічною структурою і характеристиками матеріалу. Саме встановленню цього взаємозв'язку для широкого спектру систем $\{La, Pr, Nd, Y\}$ – (Mg) – $\{Ni, Co, Mn\}$ присвячена дана дисертаційна робота, що надає їй фундаментального та прикладного значення. Дослідження виконано у відділі водневих технологій та матеріалів альтернативної енергетики Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України, а частину експериментів проведено під час стажування в Галле-Віттенберзькому університеті ім. Мартіна Лютера (Німеччина), що підтверджує міжнародний рівень і актуальність.

2. Загальна характеристика та структура роботи

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи становить 172 сторінки, з яких основний текст займає 126 сторінок; робота містить 45 рисунків, 35 таблиць і 206 використаних джерел. Виклад матеріалу логічний і підпорядкований меті дослідження.

У вступі зазначено актуальність теми, сформульовано мету й завдання, визначено об'єкт і предмет дослідження, окреслено наукову новизну та практичне значення результатів, наведено відомості про особистий внесок здобувача, апробацію та публікації.

У першому розділі подано аналітичний огляд літератури: систематизовано сучасні методи зберігання водню, розглянуто принципи роботи Ni-MH джерел струму та узагальнено кристалохімічні й воденьсорбційні характеристики гідридотвірних сполук типу AB_5 , AB_2 і AB_3 , на підставі чого обґрунтовано доцільність дослідження саме сплавів систем R -Mg- d -перехідний метал.

Другий розділ присвячено методичній частині – описано способи синтезу зразків і комплекс методів дослідження, які є сучасними і цілком достатніми для надійного вирішення поставлених завдань.

У третьому розділі викладено результати дослідження псевдобінарних фаз Лавеса (AB_2): синтезовано серії сплавів $RMgNi_{4-y}Co_y$, встановлено межі гомогенності твердих розчинів і показано, що елементні заміщення сприяють стабілізації γ -гідридних фаз із підвищеною ємністю (до $\sim 6,7$ ат. H/ф.о.) та забезпечують розрядні ємності на рівні ~ 300 мА·год/г.

Четвертий розділ присвячено фазам типу AB_3 : для сплавів $(La, Y)_{3-x}Mg_xNi_{9-y}Co_y$ встановлено інтервал об'ємів елементарної комірки зі стабільно високою розрядною ємністю, а також уперше систематично досліджено безмагнієві фази $R_xY_{3-x}Ni_{9-y}Mn_y$, для яких незначне заміщення Ni на Mn практично вдвічі підвищує максимально досягнуту розрядну ємність.

У п'ятому розділі досліджено вплив нанодобавок перехідних металів (нанопорошки $\text{Ni}_{100-x}\text{Pd}_x$, композити на основі La_2MgNi_9) на електрохімічні властивості матеріалів негативних електродів Ni-МН джерел струму та показано наявність синергетичного ефекту в композитних електродах.

У висновках узагальнено основні результати, що повністю узгоджуються з метою та завданнями дослідження.

3. Ступінь обґрунтованості та наукова новизна одержаних результатів

Наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані в дисертації, є достатньо обґрунтованими. Вони спираються на значний обсяг експериментальних даних, одержаних із застосуванням взаємодоповнювальних структурних та електрохімічних методів дослідження, що забезпечує достовірність висновків. Найвагомішу новизну даної роботи бачу в наступному:

- встановлено закономірності впливу елементного заміщення на формування та межі гомогенності фаз AB_2 і AB_3 систем $\{\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Y}\}$ – (Mg) – $\{\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}\}$ та їх воденьсорбційні властивості;
- експериментально встановлено існування кореляційного «вікна» об'ємів елементарної комірки з високими значеннями розрядної ємності;
- вперше зроблено систематичне дослідження безмагнієвих фаз AB_3 складу $\text{R}_x\text{Y}_{3-x}\text{Ni}_{9-y}\text{Mn}_y$, а незначне заміщення Ni на Mn дозволило отримати практично удвічі більшу розрядну ємність;
- представлено експериментальну демонстрацію синергетичного ефекту в композитних матеріалах «інтерметалічна сполука – нанододаток» та розрядних ємностей нанопорошків перехідних металів.

4. Практичне значення отриманих результатів

Результати дисертації мають пряме прикладне значення: встановлені кристалохімічні орієнтири для відбору складів AB_3 із розрядною ємністю понад 350 мА·год/г, досліджено нові безмагнієві електродні матеріали $\text{R}_x\text{Y}_{3-x}\text{Ni}_{9-y}\text{Mn}_y$ з підвищеною розрядною ємністю та підтверджено ефективність нанодобавок Ni–Pd і Ni–Fe, що представляє науково обґрунтовані засади для

вдосконалення негативних електродів Ni-MH акумуляторів; одержані дифрактограми поповнили базу даних ICDD.

5. Повнота викладу результатів у публікаціях та особистий внесок здобувача

Основні результати дисертації достатньо повно висвітлено у 15 наукових працях, з яких 6 – статті (у тому числі 5 у зарубіжних журналах, що індексуються в Scopus та/або Web of Science), а 9 – матеріали й тези доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях. Кількість і рівень публікацій відповідають вимогам до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора філософії. Особистий внесок здобувача є визначальним: ним самостійно виконано основний обсяг синтезу зразків, структурних та електрохімічних досліджень, а також аналіз та інтерпретацію одержаних даних.

6. Відповідність роботи встановленим вимогам та академічна доброчесність

Дисертацію написано українською мовою з дотриманням усталеної наукової термінології та оформлено відповідно до чинних вимог до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора філософії. Ознак порушення академічної доброчесності під час ознайомлення з роботою та дисертантом не виявлено.

7. Зауваження та запитання до дисертаційної роботи

Під час ознайомлення з дисертацією виникли незначні непринципові окремі зауваження та запитання, які пропоную розглянути:

1. У тексті дисертації та підписами до рисунків трапляються поодинокі граматичні неточності, описки та технічні огріхи.
2. Не вказано маси електродів, що використовувались при електрохімічних дослідженнях, не повністю описана методика їх виготовлення.
3. Низка досліджених матеріалів містить порівняно дорогі та віднесені до критичних елементи – кобальт сплавах та паладій у складі нанодобавок. Наскільки виправданим є їх застосування з огляду на

вартість і доступність, та чи розглядалися шляхи зниження їх вмісту без істотної втрати характеристик?

8. Загальні висновки та оцінка роботи

Узагальнюючи результати аналізу дисертації, вважаю, що Володимир Оприск вирішив важливу науково-практичну проблему: на підставі систематичних експериментів він встановив кристалохімічні закономірності, які пов'язують склад і структуру сплавів AB_2 і AB_3 з їхніми воденьсорбційними електрохімічними властивостями, що сприяє більш цілеспрямованому підходу до розроблення електродних матеріалів для Ni-MH акумуляторів. Робота відзначається цілісністю задуму, коректністю методичних підходів і достовірністю висновків. На мою думку, дисертація «Синтез, структура та електрохімічні воденьсорбційні властивості сплавів AB_2 і AB_3 у системах $\{La, Pr, Nd, Y\}-(Mg)-\{Ni, Co, Mn\}$ » відповідає всім вимогам до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 13 – Механічна інженерія за спеціальністю 132 – Матеріалознавство, а її автор, Оприск Володимир Олександрович, заслуговує на присудження цього наукового ступеня.

Офіційний опонент

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
відділу № 58 структурної хімії твердого тіла

Інституту проблем матеріалознавства

ім. І.М. Францевича НАН України

Оксана ГАЛІЙ

Підпис старш. наук. співр. Інституту проблем матеріалознавства

ім. І. М. Францевича Національної академії наук України

канд. хім. наук, Оксани ГАЛІЙ засвідчую:

Учений секретар

Інституту проблем матеріалознавства

ім. І. М. Францевича Національної академії наук України

канд. фіз.-мат. наук, стар.досл



Денис Миронюк