

## ВІДГУК

офіційного опонента, доктора хімічних наук, професора, декана хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка **Дмитріва Григорія Степановича** 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

Зростання частки альтернативних/відновлюваних джерел енергії робить завдання накопичення енергії та її подальшої віддачі одним із визначальних для енергетики найближчих десятиліть. Водень як вторинний енергоносіє приваблює високою питомою енергоємністю й екологічністю продуктів окиснення, проте його широке впровадження стримується труднощами компактного та безпечного зберігання. Серед наявних рішень помітне місце посідає твердофазне утримання водню у вигляді оборотних металгідридів, що поєднують значну об'ємну концентрацію водню зі здатністю віддавати його за прийнятних температур і тисків; ці самі сполуки є робочою речовиною негативних електродів нікель-металогідридних (Ni-MH) акумуляторів.

Характеристики таких матеріалів надзвичайно чутливі до їх складу та будови, тому створення сплавів із наперед заданими воденьсорбційними й електрохімічними параметрами неможливе без з'ясування зв'язків між елементним заміщенням, типом і параметрами кристалічної структури та функціональною поведінкою. Рецензована дисертація, у якій такі зв'язки встановлено для фаз типу  $AB_2$  і  $AB_3$  у системах рідкісноземельний метал–магній–*d*-метал, відповідає на цей запит, а отже, є актуальною як у фундаментальному, так і в прикладному аспектах.

Дослідження виконано у відділі водневих технологій та матеріалів альтернативної енергетики Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка

НАН України в межах кількох відомчих і держбюджетних тем, а окремий цикл експериментів з вивчення нанопорошків здійснено у Галле-Віттенберзькому університеті імені Мартіна Лютера (Німеччина).

## **2. Загальна характеристика та структура роботи**

Дисертацію побудовано за класичною схемою: вступ, п'ять розділів основного змісту, висновки та перелік використаних джерел. Її повний обсяг становить 172 сторінки (з них основний текст – 126 сторінок), ілюстративний матеріал представлено 45 рисунками і 35 таблицями, а бібліографія охоплює 206 найменувань. Логіка викладу підпорядкована сформульованій меті.

У вступі викладено обґрунтування актуальності, означено мету й перелік завдань, визначено об'єкт і предмет, стисло подано наукову новизну, практичну значущість, відомості про особистий внесок, апробацію та публікації автора.

Перший розділ має оглядовий характер. У ньому критично опрацьовано літературу щодо фізичних і матеріалознавчих способів зберігання водню, розглянуто будову та принцип дії Ni-MH джерел струму й зіставлено кристалохімічні та воденьсорбційні характеристики гідридотвірних сполук стехіометрій  $AB_5$ ,  $AB_2$  і  $AB_3$ . Підсумком огляду стало аргументоване виокремлення невирішених питань, що й визначило напрям подальшої роботи.

Другий розділ присвячено методології експерименту. Наведено способи приготування зразків: електродугове плавлення, твердофазне спікання та хімічне відновлення. Охарактеризовано застосовані методи дослідження: рентгенівську дифрактометрію з повнопрофільним уточненням за Рітвельдом, скануючу електронну мікроскопію з локальним мікроаналізом, рентгенівську фотоелектронну спектроскопію, об'ємний (манометричний) метод гідрування, а також комплекс електрохімічних вимірювань (циклування, високошвидкісний розряд, хроноамперометрію, циклічну вольтамперометрію та імпедансну спектроскопію). Обрані методики є взаємодоповнювальними й забезпечують надійність одержаних результатів.

Третій розділ стосується псевдобінарних фаз Лавеса  $AB_2$ . Для трьох серій сплавів  $RMgNi_{4-y}Co_y$  ( $R = Pr, Pr_{0,5}La_{0,5}, Pr_{0,5}Nd_{0,5}$ ) визначено області існування твердих розчинів і показано, що розширення елементарної комірки під час заміщень  $Pr$  на  $La$  та  $Ni$  на  $Co$  знижує тиск утворення та стабілізує  $\gamma$ -гідриди з ємністю до  $\sim 6,7$  ат. Н/ф.о. (сплав складу  $Pr_{0,5}La_{0,5}MgNi_2Co_2$ ). Максимальну розрядну ємність ( $305 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$ ) зафіксовано для сплаву складу  $Pr_{0,5}La_{0,5}MgNi_{3,5}Co_{0,5}$ .

У четвертому розділі досліджено надструктурні фази  $AB_3$ . Для системи  $(La,Y)_{3-x}Mg_xNi_{9-y}Co_y$  окреслено діапазон об'ємів комірки ( $522\text{-}535 \text{ \AA}^3$ ), сприятливий для розрядної ємності понад  $350 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$ , та показано позитивну роль ітрію у швидкісному розряді. Найкращий компроміс між ємністю та ресурсом демонструє сплав складу  $La_{1,5}Y_{0,5}MgNi_7Co_2$ . Уперше системно вивчено безмагнієві фази  $R_xY_{3-x}Ni_{9-y}Mn_y$ , де часткова заміна нікелю манганом підвищує розрядну ємність майже удвічі, сягаючи  $370 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$  для сплаву складу  $PrY_2Ni_8Mn$ .

П'ятий розділ присвячено модифікуванню електродних матеріалів нанодобавками перехідних металів. Вивчено нанопорошки  $Ni_{100-x}Pd_x$ , одержані хімічним відновленням, а також композити сплаву  $La_2MgNi_9$  з додатками  $Ni_{95}Pd_5$  і  $Ni_{70}Fe_{30}$ . Встановлено, що нанорозмірна складова знижує опір перенесення заряду й зумовлює синергізм у системі «інтерметалід – нанододаток» до максимальної розрядної ємності  $492 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$  (композит з  $Ni_{70}Fe_{30}$ ).

Висновки стисло й коректно узагальнюють здобуті результати, узгоджуючись із метою та завданнями роботи.

### **3. Ступінь обґрунтованості та наукова новизна одержаних результатів**

Сформульовані в роботі положення й висновки не викликають сумнівів щодо їхньої достовірності, оскільки спираються на масштабний експериментальний матеріал, отриманий різноманітними методами

досліджень: структурними, спектроскопічними та електрохімічними, які доповнюють одні одних. Найсуттєвішими новими результатами роботи є:

- з'ясовано як характер і ступінь заміщення елементів формують області гомогенності фаз Лавеса  $AB_2$  та надструктурних фаз  $AB_3$  у досліджуваних системах, і визначено кристалохімічні передумови переходу між  $\beta$ - та  $\gamma$ -гідридними фазами;
- встановлено сприятливий інтервал об'ємів елементарної комірки фаз  $AB_3$  ( $522\text{--}535 \text{ \AA}^3$ ) та доведено позитивний вплив ітрію на високошвидкісні розрядні характеристики;
- вперше систематично досліджено безмагнієві сполуки  $AB_3$  складу  $R_xY_{3-x}Ni_{9-y}Mn_y$ , для яких заміна Ni на Mn понад вдвічі підвищує розрядну ємність;
- експериментально продемонстровано синергетичний ефект в композитах гідридотвірного сплаву з функціональними нанододатками.

Одержані результати мають як фундаментальну, так і прикладну спрямованість.

#### **4. Практичне значення отриманих результатів**

Практична вага роботи полягає передусім у тому, що встановлені залежності «склад – структура – властивість» дають змогу не емпірично, а цілеспрямовано добирати склад електродних і воденьякумулюючих матеріалів. Виявлений інтервал об'ємів комірки фаз  $AB_3$  може слугувати швидким орієнтиром під час відбору перспективних складів, а показаний ефект нанодобавок (Ni–Pd, Ni–Fe) – прийомом підвищення ємності та стабільності композитних електродів. Прикладну цінність мають і дифрактограми, якими автор поповнив базу даних ICDD, а також можливість використання матеріалів роботи в навчальному процесі.

#### **5. Повнота викладу результатів у публікаціях та особистий внесок здобувача**

Результати дисертації відображено у 15 публікаціях, серед яких 6 статей (з них 5 – у зарубіжних виданнях, що індексуються у Scopus) і 9 матеріалів та

тез доповідей на наукових конференціях різного рівня. Обсяг і якість оприлюднення результатів цілком задовольняють вимоги до праць здобувачів ступеня доктора філософії. Аналіз публікацій і змісту роботи свідчить, що визначальну частину досліджень разом з опрацюванням і узагальненням даних здобувач виконав особисто.

## **6. Відповідність роботи встановленим вимогам та академічна доброчесність**

Дисертацію викладено українською мовою з належним використанням фахової термінології, а матеріал структуровано послідовно й зрозуміло. Водночас текст подекуди містить поодинокі описки та дрібні мовностилістичні неточності суто технічного характеру, що потребують лише редакційного виправлення й не зачіпають наукового змісту. Оформлення роботи відповідає чинним вимогам до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора філософії. Ознак академічної недоброчесності (плагиату, фабрикації чи фальсифікації результатів) під час ознайомлення з роботою не виявлено.

## **7. Зауваження та запитання до дисертаційної роботи**

Поряд із загальною високою оцінкою роботи вважаю за потрібне навести такі зауваження та запитання:

1. Текст дисертації подекуди містить технічні описки, мовностилістичні неточності, помилки в цитуванні літератури, проте на наукову вартість роботи вони не впливають.
2. Не зовсім зрозуміло, що мав на увазі автор, коли вказував порошкову дифракцію як неруйнівний метод для ідентифікації. Яким чином сплави поміщались в дифрактометр для отримання дифрактограм?
3. На рис. 3.1 не було потреби наводити дві ідентичні дифрактограми, які відповідають однофазним зразкам з меж твердого розчину, для інформативності краще поряд з дифрактограмою однофазного зразка  $\text{PrMgNi}_2\text{Co}_2$  замість дифрактограми фази  $\text{PrMgNi}_4$ , яка відома з 2002 року, варто було навести дифрактограму для двохфазного сплаву

$\text{PrMgNiCo}_3$ , що відразу дало б можливість порівняти дифракційні картини кристалічних структур  $\text{SnMgCu}_4$  та  $\text{PuNi}_3$ .

4. Цікаво було б почути пояснення різного впливу заміщення нікелю кобальтом на воденьсорбційну ємність та розрядну ємність в сплавах  $\text{PrMgNi}_{4-y}\text{Co}_y$ .
5. В тексті дисертації вказано, що методом Рітвельда було встановлено, здатність гідриду  $\text{Pr}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{MgNi}_4\text{H}_{-6}$  поглинати більшу кількість водню за зміною об'єму елементарної комірки, значно аргументованіше це б виглядало, якби були уточнені координати атомів водню в структурі гідриду. Як саме визначалось положення атомів водню у структурі та заповненість позицій атомів водню?
6. Під час аналізу результатів електрохімічного гідрування сплавів зміна характеристик часто пояснюється утворенням різних сполук, як наприклад  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , сполук магнію, тощо. Чи поводилось X-променеве дослідження матеріалів електродів на предмет утворення згаданих сполук?
7. Проведення гідрування серії сплавів  $\text{La}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{MgNi}_8\text{T}$  було не зовсім доцільним, оскільки лише сплав з купрумом був однофазним. Які висновки передбачались отримати з цієї частини проведеного експерименту, якщо гідрувались однофазний, двофазний та два трьохфазні зразки? Це саме зауваження стосується гідрування трьохфазних зразків  $\text{Nd}_2\text{MgT}_9$ .
8. Для сплавів  $\text{R}_x\text{Y}_{3-x}\text{Ni}_{9-y}\text{Mn}_y$  отримано серію однофазних зразків. Було б дуже цінно провести для них дослідження газового гідрування, а не лише електрохімічного.
9. Точність визначення хімічних елементів методами X-променевої дифракції не перевищує 3 ат.%. Наскільки об'єктивним є уточнення дифрактограми зразку  $\text{Ni}_{99}\text{Pd}_1$ ?

10. Не зовсім зрозумілою є ідея дослідження композиту за участю нанододатку  $\text{Ni}_{70}\text{Fe}_{30}$ , для якого не наведено попередньо встановлених електрохімічних характеристик, як це було зроблено для  $\text{Ni}_{95}\text{Pd}_5$ .

### 8. Загальні висновки та оцінка роботи

Дисертаційна робота В.О. Оприска є завершеним, самостійно виконаним дослідженням, що розв'язує актуальне науково-прикладне завдання – формування підходів до спрямованого створення воденьакумулюючих та електродних матеріалів Ni-MH акумуляторів на основі сплавів  $\text{AB}_2$  і  $\text{AB}_3$  – та містить нові, належно обґрунтовані наукові результати, які вирізняються новизною й практичною спрямованістю.

За рівнем актуальності, новизною й обґрунтованістю результатів, обсягом виконаних досліджень і повнотою їх оприлюднення дисертація «Синтез, структура та електрохімічні воденьсорбційні властивості сплавів  $\text{AB}_2$  і  $\text{AB}_3$  у системах  $\{\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Y}\}-(\text{Mg})-\{\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}\}$ » відповідає вимогам, що ставляться до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора філософії (зокрема Порядку, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 № 44), а її автор, **Оприск Володимир Олександрович**, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 13 – Механічна інженерія за спеціальністю 132 – Матеріалознавство.

Офіційний опонент

доктор хімічних наук, професор,

декан хімічного факультету

Львівського національного університету

імені Івана Франка



Григорій ДМИТРІВ