

## ВІДГУК

офіційного опонента, кандидата хімічних наук, старшого дослідника, старшого наукового співробітника відділу фізики і хімії поверхні наносистем Інституту хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України (ІХП НАН України) Золотаренка Олександра Дмитровича на дисертаційну роботу Оприска Володимира Олександровича «Синтез, структура та електрохімічні воденьсорбційні властивості сплавів  $AB_2$  і  $AB_3$  у системах  $\{La, Pr, Nd, Y\}-(Mg)-\{Ni, Co, Mn\}$ », подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 13 – Механічна інженерія за спеціальністю 132 – Матеріалознавство

### 1. Актуальність теми

Декарбонізація енергетики та дедалі ширше залучення нестабільних відновлюваних джерел загострюють потребу в технологіях, здатних накопичувати енергію й віддавати її за вимогою. Водень як вторинний енергоносіє вирізняється високою питомою енергоємністю та екологічно нейтральними продуктами окиснення, проте його практичне впровадження стримує саме етап зберігання. Тут конкурентоспроможним залишається твердофазне зв'язування водню в оборотних металогідридах, які водночас слугують активним матеріалом негативних електродів нікель-металогідридних (Ni-MH) акумуляторів.

Принципова особливість таких систем у тому, що їхні воденьсорбційні та електрохімічні характеристики визначаються тонкими деталями складу й будови — типом і концентрацією заміщувальних елементів, параметрами та симетрією кристалічної ґратки, станом поверхні зерен. Без кількісного опису цих зв'язків керований синтез матеріалів із заданими властивостями неможливий. Дисертація В. О. Оприска, у якій ланцюг «склад – структура – функціональна поведінка» простежено для фаз типу  $AB_2$  та  $AB_3$  у системах рідкісноземельний метал–магній–d-метал, безпосередньо відповідає цьому запиту, що й зумовлює її актуальність як для матеріалознавства, так і для прикладної електрохімії джерел струму.

Роботу виконано у Фізико-механічному інституті ім. Г. В. Карпенка НАН України в межах низки відомчих і держбюджетних тем; окремий цикл досліджень нанопорошків здобувач провів під час стажування в Університеті Мартіна Лютера Галле-Віттенберг (Німеччина), що засвідчує інтегрованість роботи в міжнародний науковий контекст.

### 2. Загальна характеристика

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг – 172 сторінки, з них основного

тексту 126 сторінок; роботу проілюстровано 45 рисунками й доповнено 35 таблицями, а список літератури налічує 206 найменувань. Послідовність викладу підпорядкована поставленій меті й не містить логічних розривів.

Вступ містить обґрунтування актуальності, формулювання мети й завдань, визначення об'єкта та предмета, стислий виклад наукової новизни і практичної цінності, а також відомості про особистий внесок, апробацію та публікації.

Перший розділ – літературний огляд. Здобувач систематизує фізичні та фізико-хімічні методи зберігання водню, пояснює будову й принцип дії Ni-MH джерел струму та зіставляє кристалохімічні й сорбційні характеристики поширених класів гідридотвірних сполук різних стехіометрій, зокрема й досліджуваних в роботі. Підсумком огляду є чітко окреслене коло нерозв'язаних питань, яке й задає програму дослідження.

Другий розділ описує методичну базу. Зразки одержано електродуговим плавленням, твердофазним спіканням і хімічним відновленням. Структуру й склад контролювали рентгенівською дифрактометриєю з повнопрофільним уточненням за методом Рітвельда, скануючою електронною мікроскопією з локальним мікроаналізом та рентгенівською фотоелектронною спектроскопією; воденьсорбційні властивості – манометричним (об'ємним) методом, а електрохімічну поведінку – циклуванням, високошвидкісним розрядом, хроноамперометрією, циклічною вольтамперометрією та імпедансною спектроскопією. Як фахівець із хімії поверхні, відзначу вдале поєднання об'ємно-чутливих і поверхнево-чутливих методик, що робить отримані висновки взаємоперевірними.

Третій розділ присвячено псевдобінарним фазам Лавеса  $AB_2$ . Для трьох серій  $RMgNi_{4-y}Co_y$  ( $R = Pr, Pr_{0,5}La_{0,5}, Pr_{0,5}Nd_{0,5}$ ) визначено межі гомогенності твердих розчинів і показано, що розширення комірки при заміщеннях  $Pr \rightarrow La$  та  $Ni \rightarrow Co$  знижує тиск гідридоутворення й стабілізує  $\gamma$ -гідриди ємністю до  $\sim 6,7$  ат. Н/ф.о. ( $Pr_{0,5}La_{0,5}MgNi_2Co_2$ ). Найбільшу розрядну ємність —  $305 \text{ mA} \cdot \text{год/г}$  — забезпечує склад  $Pr_{0,5}La_{0,5}MgNi_{3,5}Co_{0,5}$ .

Четвертий розділ розглядає надструктурні фази  $AB_3$ . Для системи  $(La, Y)_{3-x}Mg_xNi_{9-y}Co_y$  встановлено сприятливий інтервал об'ємів елементарної комірки ( $522\text{--}535 \text{ \AA}^3$ ), у межах якого розрядна ємність стабільно перевищує  $350 \text{ mA} \cdot \text{год/г}$ , і доведено позитивну роль ітрію у високошвидкісному розряді; найкращий баланс ємності та ресурсу демонструє  $La_{1,5}Y_{0,5}MgNi_7Co_2$ . Окремо — і це я вважаю однією з найцінніших частин роботи — вперше системно досліджено безмагнієві фази  $R_xY_{3-x}Ni_{9-y}Mn_y$ , де часткова заміна Ni на Mn майже подвоює розрядну ємність, сягаючи  $370 \text{ mA} \cdot \text{год/г}$  для  $PrY_2Ni_8Mn$ .

П'ятий розділ стосується модифікування електродних матеріалів нанодобавками перехідних металів. Досліджено нанопорошки  $Ni_{100-x}Pd_x$ , одержані хімічним відновленням, та композити сплаву  $La_2MgNi_9$  з додатками  $Ni_{95}Pd_5$  та  $Ni_{70}Fe_{30}$ . Показано, що нанорозмірна складова зменшує опір перенесення заряду й породжує синергізм у системі «інтерметалід – нанододаток», який забезпечує найвищу розрядну ємність 492 мА·год/г (композит із  $Ni_{70}Fe_{30}$ ). Висновки коротко й коректно узагальнюють здобуте та узгоджуються з метою й завданнями роботи.

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

Достовірність наукових положень і висновків дисертації не викликає сумнівів: вони ґрунтуються на значному за обсягом експериментальному матеріалі, одержаному взаємодоповнювальними структурними, спектроскопічними та електрохімічними методами, а кількісні дані внутрішньо несуперечливі. До найвагоміших нових результатів відношу такі:

- з'ясовано, як характер і ступінь елементного заміщення формують області гомогенності фаз Лавеса  $AB_2$  та надструктурних фаз  $AB_3$ , і визначено кристалохімічні передумови переходу між  $\beta$ - та  $\gamma$ -гідридними фазами;

- встановлено сприятливий інтервал об'ємів елементарної комірки фаз  $AB_3$  ( $522\text{-}535 \text{ \AA}^3$ ) і доведено позитивний вплив ітрію на високошвидкісні розрядні характеристики;

- уперше систематично досліджено безмагнієві сполуки  $AB_3$  складу  $R_xY_{3-x}Ni_{9-y}Mn_y$ , для яких заміщення Ni на Mn понад удвічі підвищує розрядну ємність;

- експериментально продемонстровано синергетичний ефект у композитах гідридотвірного сплаву з функціональними нанододатками перехідних металів.

Сукупність цих результатів має водночас фундаментальне й прикладне значення.

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

Практична цінність роботи полягає насамперед у тому, що встановлені залежності «склад – структура – властивість» переводять добір складу електродних і воденьакумулюючих матеріалів з емпіричної площини у площину цілеспрямованого проєктування. Виявлене «вікно» об'ємів комірки фаз  $AB_3$  може правити за швидкий критерій відсіву перспективних складів, а продемонстрований ефект нанодобавок (Ni–Pd, Ni–Fe) – за практичний прийом підвищення ємності та стабільності композитних електродів. Прикладне значення мають і дифрактограми, якими автор поповнив базу

даних ICDD, а також придатність матеріалів роботи для використання в навчальному процесі.

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

Результати дисертації оприлюднено у 15 наукових працях: 6 статтях (з них 5 – у зарубіжних виданнях, що індексуються у Scopus та/або Web of Science) і 9 матеріалах та тезах доповідей на наукових конференціях різного рівня. За обсягом і рівнем оприлюднення це повністю відповідає вимогам до праць здобувачів ступеня доктора філософії. Зміст статей і дисертації свідчить, що визначальну частину синтезу, структурних та електрохімічних досліджень, а також опрацювання й узагальнення даних здобувач виконав особисто.

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

Дисертацію написано українською мовою з коректним уживанням фахової термінології, а матеріал структуровано послідовно й логічно. Текст подекуди містить поодинокі описки та дрібні мовностилістичні неточності 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 (плагіату, фабрикації чи фальсифікації результатів) під час ознайомлення з роботою не виявлено.

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

Загалом високо оцінюючи роботу, вважаю за доцільне висловити такі зауваження та запитання:

1. Установлений інтервал об'ємів елементарної комірки фаз  $AB_3$  ( $522-535 \text{ \AA}^3$ ), сприятливий для розрядної ємності понад  $350 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$ , є вагомим практичним результатом. Чи має цей інтервал універсальний характер серед фаз  $AB_3$ , чи він специфічний для досліджених систем  $(La, Y)_{3-x}Mg_xNi_{9-y}Co_y$ ?

2. Позитивний вплив ітрію на високошвидкісні розрядні характеристики є одним із практично важливих висновків роботи. Який механізм цього впливу – структурний (зміна параметрів комірки) чи кінетичний (полегшення дифузії водню та зменшення опору перенесення заряду)?

3. XPS засвідчує, що приповерхневий шар досліджуваних сплавів і нанопорошків за складом і ступенем окиснення компонентів відрізняється від

об'єму матеріалу. Доцільно було б чіткіше розмежувати внесок об'ємних кристалохімічних чинників і стану поверхні у формування розрядних характеристик. Як саме поверхневі оксидні утворення позначаються на активації електрода та значеннях початкової розрядної ємності?

4. Розмір кристалітів нанопорошків у роботі оцінено переважно за розширенням дифракційних максимумів із застосуванням рівняння Шеррера. Цей підхід дає лише усереднену оцінку розміру і не відображає реального розподілу частинок за розмірами. Доцільно було б доповнити цю частину також визначенням розподілу наночастинок за розміром (наприклад, методом БЕТ).

### 8. Загальні висновки та оцінка роботи

Дисертаційна робота В. О. Оприска є завершеним самостійним дослідженням, яке розв'язує актуальне науково-прикладне завдання — обґрунтування підходів до спрямованого створення воденьакумулюючих та електродних матеріалів Ni-MH акумуляторів на основі сплавів  $AB_2$  і  $AB_3$  — і містить нові, належно обґрунтовані результати, що вирізняються новизною та практичною спрямованістю.

За актуальністю, новизною та обґрунтованістю результатів, обсягом виконаних досліджень і повнотою їх оприлюднення дисертація «Синтез, структура та електрохімічні воденьсорбційні властивості сплавів  $AB_2$  і  $AB_3$  у системах  $\{La, Pr, Nd, Y\}-(Mg)-\{Ni, Co, Mn\}$ » відповідає вимогам до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора філософії (зокрема Порядку, затвердженому 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  
кандидат хімічних наук, старший дослідник,  
старший науковий співробітник  
відділу фізики і хімії поверхні наносистем  
ІХП НАН України



Олександр ЗОЛОТАРЕНКО

Підпис офіційного опонента, кандидата хімічних наук, старшого дослідника, старшого наукового співробітника ІХП НАН України  
Золотаренка Олександра Дмитровича, засвідчую:  
Учений секретар ІХП НАН України,  
канд. фіз.-мат. наук



Олександр ГАВРИЛЮК