

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу

Оприска Володимира Олександровича

«Синтез, структура та електрохімічні воденьсорбційні властивості сплавів AB_2 і AB_3 у системах $\{La, Pr, Nd, Y\}-(Mg)-\{Ni, Co, Mn\}$ », подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 13 – Механічна інженерія за спеціальністю 132 – Матеріалознавство

Актуальність теми дисертаційної роботи та зв'язок з науково-технічними програмами.

Декарбонізація енергетики, розвиток „зеленого” електротранспорту та виснаження викопних вуглеводнів загострюють потребу в ефективних засобах накопичення енергії, в т.ч. шляхом впровадження в обіг „водневих буферів”. Газоподібний водень вирізняється серед альтернативних енергоносіїв високими показниками теплоти згоряння, ефективного поглинання тепла, екологічною чистотою, однак його масштабне застосування стримується відсутністю безпечних і компактних методів зберігання.

Металгідридні фази є одним з варіантів роз'язку даної проблеми завдяки оборотному хімічному зв'язуванню водню з високою об'ємною густиною, а також слугують активним матеріалом негативних електродів Ni-MH акумуляторів, які характеризуються доволі високою питомою ємністю, тривалому циклічному ресурсу та екологічністю.

У цьому світлі систематичне вивчення інтерметалічних сполук у багатокомпонентних системах $R-Mg-d$ -перехідний метал ($R = La, Y, Pr, Nd$), якому й присвячена рецензована робота, видається цілком обґрунтованим вибором. До цього додано також важливий і малодосліджений аспект – вплив наноструктурованих додатків перехідних металів (Ni-Pd, Ni-Fe) на функціональні характеристики електродів Ni-MH акумуляторів.

Таким чином, тематика дисертації Оприска В.О. поєднує фундаментальний аспект (закономірності фазоутворення та кристалохімії гідридотвірних фаз) із

практичним матеріалознавчим спрямуванням, що, надає одержаним результатам важливого науково-прикладного значення.

На користь актуальності тематики свідчить і те, що дисертаційну роботу виконано під час реалізації відділом № 7 «Водневих технологій та матеріалів альтернативної енергетики» Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України тем відомчого замовлення: «Розроблення ефективних наноструктурованих матеріалів на основі Mg, Ti та Ni для зберігання та генерації водню в пристроях провідної енергетики» (№ 0125U001328), а також держбюджетної теми МОН України (№ 0125U000767). Частина експериментальної роботи з дослідження нанопорошків проведено в Галле-Віттенберзькому університеті імені Мартіна Лютера (м. Галле, Німеччина) за стипендіальною програмою «ERA Fellowship – Green Hydrogen», що засвідчує актуальність тематики на міжнародному рівні.

Оцінка наукового рівня дисертації і наукових публікацій здобувача.

Рецензування дисертації та аналіз наукових праць здобувача у рейтингових наукових виданнях засвідчили послідовність і структурованість проведеного дослідження, які повною мірою відповідають сформульованим меті, завданням, об'єкту та предмету дослідження. Згідно з поставленими завданнями дисертант синтезував широкий ряд інтерметалічних сполук і сплавів типу AB_2 та AB_3 у системах R -Mg- d -перехідний метал, а також серії нанопорошків $Ni_{100-x}Pd_x$ та композитів на їх основі. Він всебічно дослідив сучасними методами кристалічну структуру, фазовий склад та функціональні характеристики нових матеріалів, провів аналіз отриманих результатів і сформулював відповідні висновки.

Робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаної літератури. Загальний обсяг роботи – 172 сторінки, основна частина – 126 сторінок; робота містить 45 рисунків, 35 таблиць, 206 джерел. Основні результати роботи висвітлено та належним чином апробовано у 15 наукових публікаціях, з яких 6 статей опубліковано у періодичних наукових виданнях (у тому числі 5 у зарубіжних журналах, що індексуються у міжнародних наукометричних базах Scopus та/або Web of Science), а 9 публікацій – у

матеріалах і тезах доповідей на міжнародних та українських конференціях і наукових заходах. Вважаю, що дисертаційна робота Оприска В.О. «Синтез, структура та електрохімічні воденьсорбційні властивості сплавів AB_2 і AB_3 у системах $\{La, Pr, Nd, Y\}-(Mg)-\{Ni, Co, Mn\}$ » виконана на високому науковому рівні.

Новизна представлених теоретичних та експериментальних результатів проведених здобувачем досліджень.

Принципова наукова новизна дисертації полягає в комплексному, кристалохімічно обґрунтованому підході до проектування воденьакумулюючих та електродних матеріалів на основі багатокомпонентних інтерметалідів типу AB_2 і AB_3 . Здобувачеві вдалося не лише розширити уявлення про закономірності фазоутворення в досліджуваних системах, а й вивести низку нетривіальних кореляцій «склад – структура – електрохімічна поведінка», які мають також і прикладну цінність. До найбільш вагомих здобутків роботи слід віднести наступні.

– Уперше окреслено межі гомогенності та виявлено закономірності формування псевдобінарних фаз Лавеса з $SnMgCu_4$ -подібною структурою у серіях $RMgNi_{4-y}Co_y$ ($R = Pr, Pr_{0.5}La_{0.5}, Pr_{0.5}Nd_{0.5}$); встановлено, що поступове розширення елементарної комірки за рахунок ізоморфних заміщень Pr на La та Ni на Co спричиняє зниження тиску плато утворення γ -гідридної фази.

– Систематичні дослідження надструктурних фаз AB_3 у системі $(La,Y)_{3-x}Mg_xNi_{9-y}Co_y$ дозволили автору запропонувати оригінальний геометричний критерій – так зване електрохімічне «вікно» об'ємів елементарної комірки, у межах якого розрядна ємність перевищує 350 $mA \cdot год/г$. Виявлено також помітний позитивний вплив ітрію на високошвидкісні розрядні характеристики.

– На групі нових сплавів, безмагнієвих сполуках AB_3 , у системах $R-Y-Ni-Mn$ здобувач продемонстрував, що часткове заміщення Ni на Mn практично подвоює розрядну ємність електродних матеріалів. Отриманий для PrY_2Ni_8Mn показник 370 $mA \cdot год/г$ належить до найвищих, зафіксованих для безмагнієвих фаз цього структурного типу.

– На прикладі композитів «гідридотвірна фаза – функціональний нанододаток» (Ni–Pd, Ni–Fe) експериментально підтверджено наявність синергетичного ефекту.

Рівень виконання поставленого наукового завдання та оволодіння здобувачем методологією наукової діяльності.

Поставлену в дисертації мету повністю реалізовано на високому науковому рівні з дотриманням вимог до проведення досліджень. Здобувач самостійно здійснив аналіз літератури, сформулював завдання, провів синтез матеріалів, їх комплексне дослідження та узагальнення результатів. Отримані дані опубліковано у фахових виданнях, а дисертацію оформлено відповідно до наукових стандартів, що засвідчує опанування здобувачем методології наукової діяльності та набуття необхідних компетентностей доктора філософії зі спеціальності 132 – Матеріалознавство.

Відсутність (наявність) порушень академічної доброчесності.

За результатами перевірок та аналізу матеріалів дисертаційної роботи не було виявлено ознак плагіату чи фальсифікації даних та будь-яких інших порушень академічної доброчесності.

Зауваження до дисертаційної роботи:

Дисертант стверджує, що кобальт-вмісні сполуки характеризуються вищою сорбційною ємністю порівняно з вихідними нікелевими сплавами (стор.63) через сукупний вплив декількох факторів: зростання вмісту кобальту супроводжується збільшенням параметрів елементарної комірки та її вільного об'єму, що знижує енергетичний бар'єр для дифузії атомів водню в порожнечі кристалічної ґратки. До того ж заміщення Ni/Co сприяє формуванню тетраедричних порожнеч зм'яшаного складу (наприклад, [Ni₃Co] або [Ni₂Co₂]), що є більш сприятливими для локалізації атомів водню. Ще одним важливим аспектом, що впливає на воденьсорбційні властивості даних систем, є електронний фактор, а саме – відмінності у конфігураціях d-оболонки металів. Чому саме ці відмінності

визначають рівень термодинамічної стабільності гідридних фаз, що формуються? Чи є опосередковані підтвердження змін на наноструктурному рівні?

Сплави $\text{Pr}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{MgNi}_{4-y}\text{Co}_y$ характеризуються ефективним поглинанням водню за кімнатної температури та помірних тисків (до 10 бар), що робить їх перспективними для практичного застосування у системах зберігання водню (стор.72). Аналогічно до попередньо досліджених сплавів $\text{PrMgNi}_{4-y}\text{Co}_y$, дані зразки демонструють подібну тенденцію при заміщенні нікелю на кобальт. Заміщення частини Pr на La призводить до збільшення воднесорбційної ємності, що пов'язано, як і у випадку з перехідними металами зі збільшенням об'єму елементарної комірки та розширенням міжвузлових пустот, що полегшує інтеркаляцію атомів водню та покращує кінетику гідридоутворення. Інтеркаляція притаманна сполукам з шаруватою структурою (Ван-дер-Ваальсівською щілиною, в якій відбувається локалізація водню). Про які напрямки чи площини в досліджених сплавах йде мова?

В списку праць, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації (стор.9) в позиції 10 не завершено бібліографічний опис.

В статистичних даних дисертації (стор.22) замість N розділів слід було б зазначити 5 розділів.

На стор.101 неточність в посилання на роботу Чжена.

Зазначені вище зауваження не впливають на загальну високу позитивну оцінку рецензованої дисертаційної роботи Оприска Володимира Олександровича.

Загальні висновки

Вважаю, що дисертаційна робота Оприска Володимира Олександровича «Синтез, структура та електрохімічні воденьсорбційні властивості сплавів AB_2 і AB_3 у системах $\{\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Y}\}-(\text{Mg})-\{\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}\}$ » є завершеною самостійною науковою працею, що містить нові наукові результати та положення, які дозволяють розв'язати важливу прикладну проблему створення воденьакумулюючих та електродних матеріалів для систем зберігання водню та негативних електродів Ni-MH акумуляторів.

За новизною отриманих результатів, ступенем їх обґрунтованості, обсягом проведених досліджень та повнотою матеріалів публікацій досліджень і їх апробації робота відповідає вимогам, затвердженим Постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44 «Про затвердження Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», а її автор заслуговує на присвоєння йому ступеня доктора філософії з галузі знань 13 – Механічна інженерія за спеціальністю 132 – Матеріалознавство.

Рецензент

провідний науковий співробітник
відділу міцності матеріалів і
конструкцій у водневомісних середовищах
Фізико-механічного інституту
ім. Г. В. Карпенка НАН України,
доктор технічних наук, професор



Олександр БАЛИЦЬКИЙ

