

ВІДГУК

офіційного опонента, доктора хімічних наук, професора кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка Бойчишин Лідії Михайлівни на дисертаційну роботу Христини Ігорівни Влад *«Наноструктуровані матеріали на основі Ni, Co, Fe: вплив складу і структури на воденьсорбційні та каталітичні властивості»*, поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 13 «Механічна інженерія» за спеціальністю 132 «Матеріалознавство».

Актуальність обраної теми дослідження

Актуальність дисертаційної роботи Христини Ігорівни Влад не викликає сумнівів, оскільки вона стосується одного з пріоритетних напрямів сучасної матеріалознавчої науки — створення наноструктурованих функціональних матеріалів для потреб водневої енергетики. У світлі глобального курсу на зменшення залежності від викопного палива, актуальними залишаються завдання розроблення ефективних систем накопичення, зберігання та генерації водню як екологічно чистого енергоносія. З огляду на це, особливу наукову та практичну цінність мають наноструктуровані матеріали на основі металів групи VIII — нікелю (Ni), кобальту (Co) та заліза (Fe), які здатні до оборотної воденьсорбції, а також виявляють високу каталітичну активність у реакціях гідролізу та дегідрування. У цьому аспекті розробка нових наноструктурованих матеріалів, здатних до оборотної воденьсорбції, є одним із ключових напрямів сучасної матеріалознавчої науки.

Представлена дисертаційна робота спрямована на створення функціональних наноматеріалів на основі перехідних металів (Ni, Co, Fe) з покращеними воденьсорбційними, електрохімічними та каталітичними властивостями, що є актуальними для застосування у водневій енергетиці, гібридних джерелах живлення, паливних елементах та системах акумулювання енергії. Ці матеріали характеризуються високим ступенем дисперсності, великою питомою площею поверхні, наявністю активних центрів, що зумовлює їх здатність до ефективного хемосорбційного зв'язування водню. Залежно від складу, фази, морфології та ступеня кристалічності, наноструктуровані системи Ni–Co, Co–Fe, Ni–Fe та їх оксидні або гідроксидні форми можуть демонструвати як ємнісне поглинання водню, так і каталізувати його вивільнення з воденьвмісних сполук. Це відкриває широкі перспективи їх застосування у водневих накопичувачах, паливних елементах, а також у пристроях гідролізного генерування водню — наприклад, у присутності боргідридів натрію або амонійних сполук, де метали виконують роль каталізаторів розщеплення води чи інших джерел водню.

Важливо підкреслити, що здатність регулювати фазовий склад, ступінь окиснення, домішкове легування та нанорозмірний ефект дозволяє цілеспрямовано підбирати такі властивості, як тиск десорбції, температура поглинання/вивільнення водню, каталіз у лужному або нейтральному середовищі. Таким чином, дослідження впливу складу та структури наноматеріалів на основі Ni, Co, Fe на їх воденьсорбційні та каталітичні характеристики має фундаментальне значення для створення нових матеріалів, які поєднують функції сорбентів, каталізаторів та електродів, що є критично важливим для розвитку екологічно безпечної та сталої енергетики. Такий науковий підхід повністю відповідає сучасним світовим трендам у галузі зелених енергетичних технологій.

Високий рівень актуальності теми підтверджується також включенням досліджень до пріоритетних державних та міжнародних наукових програм. Зокрема, робота виконувалась у межах держбюджетних тем № 0123U102985 (2023–2024 pp.) та № 125U001328 (2025–2026 pp.), а також у рамках міжнародного проекту НАТО SPS MYP G6247 – “New Green Energy Solution” (2024–2027 pp., Франція). Частина експериментальної бази була реалізована у провідних закордонних наукових установах – Краківському політехнічному університеті ім. Тадеуша Костюшка (Польща) та Галле-Віттенберзькому університеті ім. Мартіна Лютера (Німеччина) – в рамках престижних міжнародних грантових програм. Така широка наукова співпраця засвідчує високу інтегрованість досліджень у міжнародний науковий простір та стратегічну важливість обраної тематики.

Структура дисертаційної роботи

Дисертація Христини Ігорівни Влад складається зі вступу, трьох розділів основного змісту, висновків, списку використаних джерел, а також додатків. Зокрема, дисертацію викладено на 220 сторінках машинописного тексту, яка містить 98 рисунків, 38 таблиць, 304 джерел та 2 додатки.

У **першому розділі** подано ґрунтовний аналіз літературних джерел, присвячених наноструктурованим матеріалам на основі Ni, Co, Fe. Розглянуто методи синтезу порошків, воденьсорбційні властивості зазначених матеріалів, а також особливості їх використання як електродних матеріалів у хімічних джерелах струму та як каталізаторів у процесах гідролізу.

Другий розділ присвячено опису методик синтезу наноматеріалів та дослідження їх структурних і електрохімічних властивостей. Детально викладено підходи до одержання інтерметалічних сполук, нанокompозитів, порошків, а також методики фізико-хімічного та електрохімічного аналізу.

У **третьому розділі** наведено результати експериментальних досліджень: синтез наноматеріалів різними методами, їх характеристика, вивчення процесів сорбції-десорбції водню, а також каталіз гідролізу NaBH_4 . Окрему увагу приділено впливу складу, морфології та структурних особливостей на функціональні властивості матеріалів.

Завершують роботу висновки, що відображають основні наукові й практичні результати дисертації, список використаної літератури, який включає актуальні праці за темою дослідження, а також додатки, що містять допоміжні дані та ілюстративний матеріал.

Структура дисертаційної роботи є логічною, послідовною та повністю відповідає вимогам до наукових кваліфікаційних робіт.

Наукова новизна отриманих результатів.

У дисертаційній роботі Христини Ігорівни Влад представлено новий підхід до створення та дослідження наноструктурованих матеріалів на основі перехідних металів Ni, Co та Fe, зосереджений на їх потенційному застосуванні у водневих енергетичних технологіях.

Вперше були отримані нанодисперсні порошки багатокomпонентних систем Ni–Co–Pd і Ni–Co–Fe шляхом вилугування інтерметалічних сполук, що дозволило сформувати матеріали з високорозвиненою поверхнею та активною морфологією. Крім того, використано низку альтернативних підходів – хімічне відновлення, термічний піроліз та лазерна абляція – для синтезу наночастинок металів і сплавів, адаптованих до умов експлуатації у системах акумулювання та генерації водню.

Запропоновано наукове обґрунтування взаємозв'язку між складом і мікроструктурними особливостями отриманих матеріалів, що дозволило простежити вплив легування та нанододатків на фазову композицію, розмір кристалітів, ступінь агрегації частинок.

Отримано нову експериментальну інформацію щодо електрохімічних характеристик синтезованих сплавів: зокрема, досліджено їх розрядну ємність, динаміку глибокого розряду, кінетичні параметри процесів сорбції та дифузії водню.

На основі систем R–Mg–Ni–X (де R = La, Pr, Nd, Y; X = Co) вперше синтезовано багатofазні сплави типу A_2B_7 та A_5B_{19} , а також визначено ефекти заміщення атомів в металевій ґратці на фазоутворення та гідридоутворення. Зокрема, встановлено, що заміна Ni на Co та La на Y впливає на електрохімічну активність і стабільність роботи відповідних матеріалів як електродів.

Окремим досягненням є впровадження нанодисперсних каталізаторів типу Ренея (на основі Co, Fe) до складу композитів на базі La–Mg–Ni, що забезпечило суттєве зростання їх розрядної ємності – в кілька разів порівняно з традиційними системами на основі карбонільного нікелю.

У роботі запропоновано ефективні підходи до підвищення гідролізної активності магнієвих гідридів, зокрема шляхом використання каталізаторів на основі Fe–Co–O оксидів і зміни хімічного складу реакційного середовища (введення $MgCl_2$). Такі модифікації дозволили досягти майже повної конверсії гідридної фази у водень.

Вперше здійснено системне дослідження процесу гідролізу $NaBH_4$ з використанням наноструктурованих каталізаторів, синтезованих методом вилугування. Найвищу ефективність продемонстрував триметалевий

каталізатор Ni–Co–Fe, що забезпечує високу швидкість генерації водню завдяки оптимальній структурі та великій питомій поверхні.

У сукупності, отримані результати розширюють уявлення про можливості цілеспрямованого синтезу функціональних наноматеріалів для водневої енергетики й відкривають перспективи їх практичного застосування в акумулюванні та виробництві водню.

Практична цінність отриманих результатів.

У дисертаційній роботі Христини Ігорівни Влад представлено низку науково обґрунтованих технічних рішень, що мають прикладну спрямованість у сфері водневої енергетики та зберігання енергії. Зокрема, розроблені підходи до керованого синтезу наноструктурованих порошків із заданим фазовим складом та морфологією створюють інструменти для цілеспрямованого проектування матеріалів для високоефективних водневих технологій.

Отримані наноматеріали демонструють комплекс корисних характеристик: високу електрохімічну активність, стійкість до циклічного навантаження, покращену корозійну витривалість і стабільну роботу при високих швидкостях розряду. Це дає можливість їхнього застосування в анодних електродах гібридних джерел струму, зокрема для мобільної, резервної та транспортної енергетики, де критично важливі компактність і енергоефективність.

Практичну цінність також становить можливість використання отриманих порошків, зокрема типу Ренея на основі Ni, Co, Fe, як активних каталізаторів для гідролізу борогідриду натрію (NaBH_4). Це відкриває перспективу розробки генераторів водню на основі твердих хімічних носіїв, які можуть бути використані у системах аварійного живлення, переносних енергоблоках та автономних сенсорах.

Крім того, експериментально доведено ефективність магнієвих композитів, модифікованих нанододатками, у процесах гідролізу – зі значним підвищенням ступеня конверсії до майже повного розкладу. Це створює основу для створення реагентів і систем "водень на вимогу", актуальних для польових, військових або автономних умов експлуатації.

Таким чином, результати досліджень можуть бути використані при створенні нових матеріалів і технологій для систем акумулювання, генерування та зберігання водню, а також у розробці компактних і надійних енергетичних пристроїв для широкого спектра застосувань.

Достовірність результатів

Достовірність результатів підтверджується використанням широкого спектра сучасних методів фізико-хімічного аналізу (XRD, SEM, ЕДС, електрохімічні методи, гідрування в газовій фазі, гідроліз), а також узгодженістю отриманих результатів з даними з літератури. Усі експериментальні залежності обґрунтовані й детально проаналізовані.

Окрім цього, достовірність отриманих у дисертаційній роботі результатів обґрунтовується багатоаспектною апробацією досліджень на

авторитетних міжнародних та вітчизняних наукових форумах, серед яких: 17th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH-2022, Перт, Австралія), II та III Міжнародні науково-практичні конференції “Nanoobjects & Nanostructuring” (Львів, 2022, 2024), VIII International Materials Science Conference (HMT-2023, Київ), XV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (IMC-2023, Львів), International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering (MSSE-2023, Львів), 24th Annual Conference on Material Science (YUCOMAT-2023, Герцег-Нові, Чорногорія), XII International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2024, Ужгород), а також на XIX і XX наукових конференціях “Львівські хімічні читання” (Львів, 2023, 2025). Участь у таких наукових заходах засвідчує фаховий інтерес до тематики дослідження з боку наукової спільноти, а також дає підстави вважати отримані результати перевіреними шляхом наукової дискусії.

Повнота викладення результатів у публікаціях.

Основні положення дисертаційної роботи опубліковано у 18 наукових публікаціях, зокрема: в 1 статті у фаховому українському журналі категорії А, у 4 статтях у міжнародних рецензованих виданнях, включених до наукометричних баз Scopus та Web of Science, а також у 13 публікаціях у міжнародних і національних матеріалах конференцій. Така кількість і рівень опублікованих праць свідчить про відповідність методології дослідження сучасним науковим вимогам і дає змогу вважати представлені результати достовірними, обґрунтованими та апробованими на належному науковому рівні, що повністю відповідає вимогам до дисертацій PhD рівня.

Зауваження до роботи:

Зауваження до роботи можна поділити на три типи, зокрема, технічного характеру, термінологічні та змістові.

Отже, зауваження технічного характеру проявляються в основному орфографічних помилках, у не коректних підписах до рисунків, зокрема:

- немає позначень а, б, в, чим вони відрізняються, які умовами проведення експерименту (наприклад, рис. 3.21), тощо.

- при підписі дифрактограм не вказано природу аноду (ст. 100)

Оскільки в роботі ставиться акцент на матеріалознавчу спеціальність, яка ґрунтується на електрохімічних дослідженнях, тому між електрохімією та матеріалознавством виникають термінологічні неузгодження:

- за ДСТУ і сучасною українською науковою термінологією правильніше вживати форму «воденьсорбційний матеріал», однак а в матеріалознавстві – “воденьсорбівні властивості”.

Українські стандарти (ДСТУ, переклади IUPAC) вживають форму «струм обміну», а матеріалознавстві часто використовують формулювання «обмінний струм» як кальку з російської «обменный ток», аналогічно за ДСТУ, який розроблено в Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка НАНУ, вживається термін «корозійна тривкість», а не стійкість.

У формулюванні часу гідролізу NaMgH_2 спостерігається явна суперечність між «десяти частки секунди» та « ≈ 50 с», що свідчить про некоректність викладу результатів.

Також на ст. 100 виявлено невідповідність у тому, що середній розмір частинок досліджуваних матеріалів знаходиться в межах 1–10 μm , що відповідає мікророзмірному діапазону. Водночас у тексті на ст. 100, використовується термін «наночастинки», який некоректний для таких розмірів.

Крім того в роботі зустрічаються слова у реченнях типу: «Сплави загартовувались у холодній воді без попереднього розбивання стаканів», чому стаканів (не українське слово), а не ампул.

Наступним пунктом висновку є змістові зауваження, які включають критичний аналіз експериментальної методики, коректності вимірювань, інтерпретації результатів та обґрунтованості висновків, зокрема:

1. На ст. 70, описано «триелектродну комірку з використанням платиного електроду порівняння», а нижче — що «електродом порівняння» був Ag/AgCl , тоді як Pt у такій схемі — це, очевидно, допоміжний (counter), а не «порівняння» (reference). Формулювання некоректне й може вводити в оману щодо контрольованості потенціалу.

2. У методиці вказано, що активний порошок змішують із карбонільним Ni у співвідношенні 1:3 і пресують у таблетку. Проте далі в експериментальній частині проводиться розрахунок ємності і не деталізується, відносно якої маси вона нормована: лише «активного МГ-матеріалу» чи усього активного шару з Ni_{carb} (який сам є електропровідним і електрохімічно активним за даного діапазону потенціалів)? Без строгого нормування висновки про порівняння « $\text{IMC}+\text{Ni}_{\text{carb}}$ » відносно « $\text{IMC}+\text{Ренея}$ » та різних Ni/Co -порошків стають методично непорівнянними.

3. Висновок на стор. 58 щодо найвищої реакційної здатності сплаву MgH_2 –1% Ni є методологічно хибним, оскільки базується на повному виході H_2 за 30 хв, тоді як для характеристики кінетики необхідно аналізувати швидкість виділення газу за однаковий час реакції.

4. У роботі авторки подано результати поляризаційних вимірювань для електродів на основі Ni - та Co -сплавів, проте не розраховано густину струму обміну (i_0), що є ключовим параметром для кількісної характеристики швидкості реакції виділення водню. Крім того, відсутній аналіз Тафельських залежностей, який дозволив би визначити лімітуючу стадію процесу (Volmer, Heyrovsky чи Tafel). Таким чином, у висновках дисертації бракує чіткого механістичного пояснення природи отриманих результатів. Чи визначали ці параметри для ваших каталізаторів і який механізм HER встановлено?

5. У вступній частині при описі актуальності, стійкість досліджуваних систем у лужному середовищі та агрегація заявлено як загальна проблема. Добре було б показати тест на корозійну тривкість/агломерацію (напр., після N-циклів і зберігання) для досліджуваних каталізаторів/наноадатків.

6. У дисертації допущено неточності у використанні одиниць вимірювання (табл. 1.2 — «густина струму» в А/г замість питомого струму). Зокрема, подається I_0 (обмінний струм) в мА/г та R_p у мОм. Для поляризаційних вимірювань у водних електролітах загальноприйнятою метрикою є густина струму (мА/см²) та R_p в Ом·см² — інакше дані втрачають геометричний зміст і порівнянність із літературою/між собою (різні маси, товщини, пористість). Навіть у межах роботи порівняння таких «мА/г» між системами з принципово різною морфологією та масонавантаженням є методично вразливим, тим більше що встановлено питому площу поверхні в м²/г для більшості зразків. Чи є можливість порівняти значення густини струму і зробити висновки.

7. У дисертації не аргументовано підбір діапазон потенціалів у гальваностатичних дослідженнях. Зокрема, гальваностатичні тести проводилися у широкому інтервалі $-0.6...-1.2$ В (6 М КОН, Ag/AgCl), що ймовірно приводить до завищення «ємності». За таких потенціалів у сильнолужному середовищі суттєво вмикається реакція виділення водню (РВВ). У самій роботі в розділах про Ni/Co-електроди прямо відзначено появу газових бульбашок під час заряджання та участь відновлення/окиснення $CoO/Co(OH)_2$ поряд із Н-сорбцією/десорбцією. Це означає, що інтегрований заряд у циклах може бути сумою сорбційного вкладу + паралельної РВВ, тобто «розрядна ємність» у мА·год/г частково відображає витрату електронів на газоутворення, а не тільки оборотне накопичення Н у ґратці. Висока заявлена ємність композиту $La_2YMgNi_{11}Co_3 + Co_{75}Fe_{25}$ -Ренея (~ 1700 мА·год/г) у 4+ рази перевищує розраховану автором теоретичну ємність такого класу ІМС (402–477 мА·год/г), що ймовірно свідчить про значний внесок РВВ/псевдокапацитивних процесів. Тому слід розділити сорбційну ємність і вклад РВВ: повторити ключові дослідження у вужчому діапазоні потенціалів (де РВВ мінімальна), додати принаймі розрахунок Фарадесового виходу з урахуванням виділеного H_2 .

8. Авторка досліджує високошвидкісну розрядну здатність електродів (HRD), проте подані результати не супроводжуються строгим визначенням цього параметра. В роботі відсутній аналіз залежності HRD від поляризаційних ефектів і температури, що обмежує можливість інтерпретації механізмів, які визначають поведінку матеріалів при високих швидкостях розряду. Недостатньо також розкрито фактори, які контролюють HRD (дифузія, електропровідність, опір на межі фаз), що є суттєвим для повноцінної характеристики електродних матеріалів.

Також має місце розмитість визначення та розбіжності у твердженнях. Зокрема, процедура HRD («розряд при 1 А/г (ст. 156) з подальшим ступінчастим зменшенням») описана, але формальне визначення метрики (HRD_{1000} відносно якої еталонної ємності — при 50 чи 100 мА/г? у якому циклі?) задекларовано лаконічно, без чіткої формули та статистики повторів. Додатково у висновках «найкращий» $HRD=89\%$ приписано $La_2YMgNi_{11}Co_3$, тоді як у викладі розділів найвищу HRD_{1000} демонструють зразки на основі

La-серії за результатами комплексних тестів; твердження потребують точного звірення між розділами (ст. 5, 156, 160).

9. Робота актуальна та багата на експериментальний матеріал. Є низка переконливих результатів для окремих підсистем (Co-w, Ni/Co-C, каталіз на Ni-Co-Fe; поліпшення стабільності R-Mg-Ni за легування/додатків). Водночас найбільш гучні твердження (про «гігантські» ємності до ~ 1700 мА·год/г) у нинішній редакції методично не доведені як суто гідридні й, з високою ймовірністю, містять суттєвий внесок РВВ/псевдоємнісних процесів через застосоване потенційне вікно та невизначеність нормування. Порівняння між різними класами матеріалів місцями некоректні через різні протоколи й одиниці вимірювання.

10. Більшість графіків ємності/HRD/стабільності наводяться без похибок, без кількості паралельних досліджень. За відсутності похибок навіть порівняння «кращий/гірший» у межах ± 5 –10% виглядає статистично непереконливо.

11. Слід забезпечити коректність порівнянь між різними класами матеріалів у межах однієї роботи. Зокрема порівнюються інтерметаліди R-Mg-Ni, лазерно-абльовані Ni/Co/NiCo, піролізні Ni/Co-C, порошки Ренея та Mg-композити. При цьому умови активації та режимів відрізняються (50 та 100 мА/г; різні кількості активаційних циклів ст.151; різні діапазони потенціалів). Такі порівняння корисні якісно, але кількісні висновки (особливо «у X разів краще») потребують уніфікованих умов проведення експерименту і нормування.

12. У методиці використано 5 М NaOH. Яке значення рН розчину і чому було обрано саме натрій гідроксид, бо в іншій електрохімічній методиці застосовано 6 М КОН? Чи перевірялося, чи не утворюються на поверхні порошоків алюмінати натрію, та яким чином вони можуть впливати на реакційну здатність матеріалу? Чи проводилися вимірювання об'єму водню, що виділяється при вимиванні Al із порошоків? Можливо, цей об'єм є більшим, ніж при безпосередній реакції виділення водню.

Отже, попри окремі зауваження до оформлення та представлення та інтерпретацію результатів, подані експериментальні дані є достатньо повними та обґрунтованими. Рисунок та таблиці, в цілому, демонструють чітку динаміку змін властивостей залежно від складу та методів синтезу. В цілому, робота відзначається повнотою викладу результатів, підтвердженою апробацією на міжнародних конференціях та публікаціями у фахових виданнях. Незважаючи на наявність зауважень, вони не знижують загальної цінності досліджень й носять переважно уточнювальний характер.

Відсутність порушень академічної доброчесності.

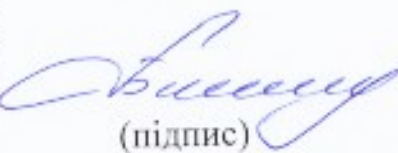
У дисертаційній роботі Влад Х.І. і її наукових публікаціях не виявлено порушень академічної доброчесності.

Загальний висновок та оцінка дисертації.

Дисертаційна робота Христини Ігорівни Влад на тему *«Наноструктуровані матеріали на основі Ni, Co, Fe: вплив складу і структури на воденьсорбційні та каталітичні властивості»* є завершеним науковим дослідженням, що вирізняється актуальністю, високим рівнем виконання, науковою новизною та практичною значущістю. Дисертаційна робота подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії відповідає галузі знань 13 «Механічна інженерія» за спеціальністю 132 «Матеріалознавство» та вимогам МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та п. 6 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44, а Христина Ігорівна Влад заслуговує на присудження ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 «Матеріалознавство».

Офіційний опонент:

доктор хімічних наук,
професор кафедри фізичної
та колоїдної хімії хімічного
факультету Львівського
національного університету
імені Івана Франка
(число, місяць, рік)


(підпис)

Лідія БОЙЧИШИН

Вчений секретар Львівського
національного університету
імені Івана Франка, кандидат
філологічних наук, доцент




(підпис)

М.П.

Ольга ГРАБОВЕЦЬКА