

ВІДГУК

офіційного опонента **Русецького Ігоря Анатолійовича**

на дисертаційну роботу **Влад Христини Ігорівни**

«Наноструктуровані матеріали на основі Ni, Co, Fe: вплив складу і структури на воденьсорбційні та каталітичні властивості»

подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань

13 – Механічна інженерія за спеціальністю 132 – Матеріалознавство

1. Актуальність теми дисертаційної роботи.

Сучасні виклики, пов'язані з енергетичною безпекою, зміною клімату та потребою у низьковуглецевих технологіях, зумовлюють глобальний інтерес до розвитку водневої енергетики. Одним із ключових завдань у цій сфері є створення ефективних матеріалів для зберігання, транспортування та генерації водню. Перехідні метали, зокрема Ni, Co та Fe, завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям, становлять значний інтерес як основа для функціональних наноматеріалів з покращеними воденьсорбційними та каталітичними характеристиками.

У дисертаційній роботі здійснено комплексне дослідження наноструктурованих порошків, синтезованих за допомогою різних методів (вилуговування, хімічне відновлення, піроліз, лазерна абляція), з метою їх використання в системах водневої енергетики. Особливу увагу приділено матеріалам на основі Ni, Co та Fe як перспективними самостійними анодними матеріалами так і додатками для негативних електродів Ni-MG акумуляторам, і каталізаторами гідролізу NaBH_4 та Mg-MgH_2 .

Актуальність теми зумовлена потребою в розробці нових високоефективних матеріалів, здатних забезпечити надійне зберігання та генерацію водню у безпечних та контрольованих умовах. Результати дослідження сприяють розв'язанню важливої науково-прикладної

проблеми та мають потенціал для впровадження у водневих технологіях нового покоління, зокрема в паливних елементах, гідридних акумуляторах та системах автономного енергозабезпечення.

2. Загальна характеристика роботи.

Дисертація складається із вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи складає 220 сторінок, а основна частина дисертаційної роботи – 158 сторінку. Робота містить 98 рисунків, 38 таблиці, 304 джерел, 2 додатки.

У вступі дисертаційної роботи чітко обґрунтовано її актуальність, окреслено зв'язок з науковою тематикою ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України, визначено мету, завдання, об'єкт, предмет і методи дослідження. Подано наукову новизну, практичну значущість роботи, особистий внесок здобувача, а також інформацію щодо апробації та публікацій результатів.

У першому розділі дисертації проведено огляд сучасної літератури щодо методів синтезу наноструктурованих матеріалів та їх застосування у водневоенергетичних системах. Проаналізовано вплив морфології та структури наноматеріалів на їх воденьсорбційні та каталітичні властивості, а також розглянуто особливості використання металогідридів і нанодобавок у хімічних джерелах струму.

Другий розділ присвячено опису методик синтезу наноструктурованих матеріалів на основі Ni, Co, Fe, а також інтерметалічних сполук, дослідженню їх структури та властивостей. Представлено використані експериментальні методи, включаючи рентгенівську дифракцію, електронну мікроскопію, вольтамперометрію, гальваностатичні дослідження та методи гідрування.

У третьому розділі наведено результати комплексного вивчення синтезованих матеріалів, зокрема порошків типу Ренея, нанокompозитів

Ni–C, Co–C, NiCo–C, сплавів систем A_2B_7 та A_5B_{19} . Вперше встановлено їхні структурні особливості, фазовий склад та електрохімічні характеристики. Досліджено вплив нанодобавок на ємність і стабільність композитів “інтерметалід-нанододаток”, а також продемонстровано ефективність каталізаторів у реакції гідролізу $NaBH_4$. Найвищу каталітичну активність виявлено для нанопорошку NiCoFe.

У висновках коректно відображено основні результати дослідження, що підтверджують досягнення поставленої мети та вирішення важливого науково-прикладного завдання.

3. Оцінка наукового рівня дисертації і наукових публікацій здобувача.

Дисертаційна робота вирізняється послідовною структурою викладення та охоплює всі ключові аспекти досліджених матеріалів. У процесі виконання експериментальної частини здобувач залучив широкий спектр сучасних методів дослідження, серед яких – сканувальна електронна мікроскопія, рентгенофазовий аналіз і електрохімічні дослідження (гальваностатичний, вольтамперометрія та хроноамперометрія), вивчення виділення водню під час гідролізу гідридних композитів, механохімічний синтез. Успішне володіння зазначеними методиками дало змогу здобувачу якісно реалізувати поставлені дослідницькі завдання та набути цінного наукового досвіду.

Основні результати досліджень викладено у 5 наукових статтях, опублікованих у фахових міжнародних журналах, що входять до баз даних Scopus і Web of Science, а також у 13 тезах конференцій, що засвідчує належний рівень апробації здобутих результатів.

Новизна представлених теоретичних та/або експериментальних результатів проведених здобувачем досліджень.

Новизна представлених теоретичних та експериментальних результатів полягає у вперше здійсненому синтезі наноструктурованих порошків систем Ni-Co-Pd та Ni-Co-Fe методом вилуговування, а також створенні багатофазних сплавів типу A_2B_7 та A_5B_{19} із змінним складом, що виявили перспективні гідридні та електрохімічні властивості. Досліджено вплив складу наноструктурованих матеріалів на їхню морфологію, фазовий склад, гідрування та електрохімічні властивості, а також встановлено закономірності між структурними особливостями та воденьсорбційними характеристиками. Вперше доведено, що введення нанододатків типу Ренея до матеріалів системи La-Mg-Ni істотно підвищує розрядну ємність електродів. Отримано нові результати щодо впливу нанододатків $Fe_{100-x}Co_xO_y$ на гідролізну активність гідридів Mg/MgH₂ та встановлено оптимальні умови для ефективної десорбції водню. Вперше виявлено високу каталітичну активність нанопорошків Ренея на основі Ni, Co, Fe у гідролізі NaBH₄, що обумовлена їхньою розвиненою питомою поверхнею, та обґрунтовано доцільність їх використання у водневих технологіях.

Рівень виконання наукового завдання та володіння здобувачем методологією наукової діяльності.

Дисертацію виконано на високому науковому рівні з дотриманням усіх вимог щодо методології проведення досліджень. Проведено глибокий аналіз сучасної літератури з проблематики синтезу та електрохімічних зарядно-розрядних властивостей металогідридних матеріалів, що стало підґрунтям для формування мети та завдань роботи. Експериментальну частину дослідження здобувач виконав самостійно, включаючи аналіз та інтерпретацію результатів, які системно представлені у тексті дисертації та наукових публікаціях.

Таким чином, здобувач повною мірою продемонстрував володіння методологічним апаратом сучасних наукових досліджень та готовність до самостійної наукової діяльності, необхідної для присудження ступеня доктора філософії.

Практичне значення отриманих результатів

Синтезовані у роботі наноструктуровані матеріали мають подвійне прикладне значення: вони можуть використовуватися як матеріали для акумулювання і транспортування водню, а також як ефективні реагенти для його генерації шляхом гідролізу.

4. Відповідність роботи вимогам, що ставляться до дисертації

Дисертація оформлена державною мовою з використанням загальноприйнятої наукової термінології. Стиль викладення матеріалу чіткий, логічний та доступний для сприйняття. Робота відповідає вимогам наказу МОН України від 12.01.2017 № 40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації», а також нормам, визначеним Постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 № 44 (зі змінами).

Відсутність порушень академічної доброчесності

Перевірка рукопису дисертації та супровідних публікацій не виявило жодних ознак порушень академічної доброчесності – зокрема, не зафіксовано фактів фальсифікації, плагіату або запозичень без належного посилання.

5. Зауваження до дисертаційної роботи

Робота оформлена з дотриманням наявних вимог щодо структури та змісту. До дисертаційної роботи можна зробити наступні зауваження.

1. Неточне використання термінів. На сторінках 100, 110, 115, 116–118 термін «наночастинки» застосовано для матеріалів мікронного

розміру. Варто би було всюди використовувати термін «наноструктуровані матеріали».

2. Твердження (стор. 121), що «Зменшення максимальної розрядної ємності Ni-Co електродів із підвищенням вмісту Co від 50% до 75% може бути викликано збільшенням розміру частинок, тоді як монотонне зниження циклічної стабільності зі збільшенням вмісту Co може бути спричинене нижчою корозійною стійкістю кобальту порівняно з чистим нікелем» доцільно би було підтвердити електронною мікроскопією або посиланням на друковані праці.
3. На зображенні Ni-w (рис. 3.37a) спостерігається розвинена шарувата структура з характерною пористістю. Чи вивчалась пористість зразків ще якимись методами окрім електронної мікроскопії, наприклад, методом БЕТ?
4. На сторінці 135, для електродів на основі Ni або NiCo, представлені електрохімічні та хімічні реакції. Варто було би зробити посилання на друковані роботи, де детально описуються ці реакції.
5. Будь-які спроби термічної активації наноструктурованих порошків призводили до їх повної пасивації (стор. 143). Відомо, що для металгідридів типу AB₅ проводять лужну активацію поверхні методом кип'ятіння у розчині лугу. Чи можлива така активація відносно досліджуваних порошків?
6. Автор провела ґрунтовні електрохімічні дослідження для визначення коефіцієнта дифузії, струму обміну, глибини розряду та інших характеристик. Чи спостерігаються певні взаємозалежності між отриманими електрохімічними параметрами для досліджуваних груп наноструктурованих порошків?
7. Як зміняться параметри композитів на основі перехідних металів, якщо при синтезі, в якості вуглецевої матриці, використовувати вуглецеві наноматеріали такі як, графен, вуглецеві нанотрубки, частково розкриті вуглецеві нанотрубки?

8. Однією зі складових металогідридних батарей є інтерметаліди типу AB_5 , які є достатньо добре вивченими. Чим зумовлений інтерес до застосування в якості негативних електродів наноструктурованих порошків перехідних металів і чи існують у літературі аналогічні дослідження?
9. У роботі є деякі поодинокі неточності та описки. Так, наприклад, на стор. 105 замість «багатостадійний перехід» написано «багатостадійність перехід», на стор. 139 замість «оборотна абсорбція» написано «оборотне абсорбція», на стор. 124 оксиген написано з заглавної літери, на стор. 172 написано «реактивного помелу у водні» замість «реактивного помелу у атмосфері водню» та інші.

Зазначені вище зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

6. Загальні висновки

У дисертаційній роботі Христини Ігорівни Влад на тему «Наноструктуровані матеріали на основі Ni, Co, Fe: вплив складу і структури на воденьсорбційні та каталітичні властивості», виконаній у відділі водневих технологій та матеріалів альтернативної енергетики Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка, представлено самостійне, завершене наукове дослідження, що відзначається високим рівнем наукової обґрунтованості, актуальністю та прикладною спрямованістю.

У роботі отримано нові наукові результати, які мають як фундаментальне, так і прикладне значення для розвитку сучасних матеріалів у сфері водневої енергетики.

Автором запропоновано ефективні підходи до синтезу та дослідження наноструктурованих металевих і композитних матеріалів з

покращеними воденьсорбційними та каталітичними характеристиками, що свідчить про її особистий внесок у розвиток матеріалознавства.

Дисертація побудована логічно, демонструє системність проведених досліджень, ґрунтується на сучасних теоретичних засадах та експериментальних методиках.

Мова викладу відповідає нормам наукового стилю, а отримані результати не викликають сумнівів у достовірності та є науково новими.

Виявлені недоліки мають несуттєвий характер і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Вважаю, що дисертація Христини Ігорівни Влад відповідає вимогам, визначеним п. 6–9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 № 44, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 – Матеріалознавство (галузь знань 13 – Механічна інженерія).

Офіційний опонент:

Кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник
Інституту загальної та неорганічної хімії
імені В.І. Вернадського НАН України



Ігор РУСЕЦЬКИЙ

Підпис к.х.н. Ігоря Русецького
ЗАСВІДЧУЮ

Вчений секретар Інституту загальної
та неорганічної хімії
імені В.І. Вернадського НАН України



Людмила ЛИСЮК