

ВІДГУК

офіційного опонента Рудя Олександра Дмитровича
на дисертаційну роботу

Кононюка Олександра Петровича

**«Воденьсорбційні та гідролізні властивості нових гідридних композитів
Mg-ІМС та Mg-ІМС-С»,**

подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань
13 – Механічна інженерія за спеціальністю 132 – Матеріалознавство

1. Актуальність теми дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота присвячена важливому на сьогоднішній день питанню – створенню матеріалів для відновлюваних джерел енергії. Одними з таких є металогідриди, зокрема, гідрид магнію, який є поширеним у природі, дешевим, має високу водневу ємність та здатність до багатократної регенерації. Основною перешкодою практичного використання гідриду магнію є його повільна кінетика поглинання/вивільнення водню. Для прискорення кінетики гідрид магнію нагрівають до високих температур або синтезують композити магній-каталітичні добавки. Оскільки реакція взаємодії магнію з воднем є гетерогенною, також магній чи композити на його основі розмелюють, що формує більшу площу реакції та велику кількість дефектів, які полегшують поглинання атомарного водню.

Для виділення водню з металогідриду його здебільшого нагрівають або гідролізують. Якщо після термодесорбції водню магній можна використовувати повторно, то після гідролізу він втрачає таку можливість. Однак, реакція гідролізу потребує значно менших попередніх затрат енергії, є швидкою та екологічно безпечною. Основною проблемою реакції гідролізу гідриду магнію є формування гідроксиду магнію, який є практично нерозчинним і з часом формує пасиваційну плівку на поверхні частинок гідриду магнію, що зупиняє реакцію. Для подолання цієї проблеми часто модифікують склад розчинів, який уповільнює формування пасивної плівки або навіть руйнує гідроксид магнію.

У дисертаційній роботі представлено результати експериментальних досліджень водневосорбційних властивостей гідридних композитів на основі магнію. Зокрема, досліджено вплив каталітичних додатків на процес гідрування магнію механохімічним методом і з газової фази при високих температурах, вплив на десорбцію водню під час нагріву і енергію активації. Проведено мікроструктурні дослідження впливу різних додатків на морфологію частинок, що є одним з важливих аспектів, які впливають на реакцію гідролізу. Показано, який ефект має модифікація розчину на гідролізне генерування водню, а саме на ступінь перетворення і об'єм виділеного водню. Тому отримані у роботі результати є актуальними та мають важливе значення як для наукового, так і для практичного застосування.

2. Загальна характеристика роботи.

Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку умовних позначень та скорочень, списку використаних джерел із 205 найменувань на 24 сторінках. Матеріали роботи викладено на 182 сторінках, вона містить 44 таблиці та 96 рисунків.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, надано інформацію щодо зв'язку роботи з науковою тематикою ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України, сформульовано мету та задачі досліджень, вказано об'єкт, предмет та методи досліджень, викладено наукову новизну та практичне значення, а також відомості щодо особистого внеску здобувача, апробації отриманих результатів, публікацій.

У першому розділі проведено аналіз наукових робіт, пов'язаних з тематикою дисертації. Зокрема, розглядаються основні методи синтезу гідридних композитів та їх переваги і недоліки, вплив різноманітних каталітичних додатків на процеси сорбції-десорбції водню з композитів гідриду магнію, їх вплив на морфологію і мікроструктуру частинок, енергію активації десорбції та циклічну стабільність. У розділі також

висвітлено особливості гідролізного отримання водню з гідриду магнію і композитів на його основі, а також вплив різних чинників на перебіг реакції – складу, параметрів синтезу гідриду магнію та умов, за яких проводиться гідроліз. Додатково розглянуто власні воденьсорбційні властивості каталітичних додатків, що використовувались у даній роботі.

У другому розділі наведено методiku проведення експериментів та перелік використаного обладнання. Описана методика гідрування магнію та його композитів з газової фази та механохімічним методом, дослідження структури композитів та проведення досліджень гідролізного генерування водню з синтезованих композитів.

Третій розділ дисертаційної роботи присвячений результатам експериментальних досліджень та їх аналізу. Зокрема, наведено результати механохімічного гідрування композитів магнію з різною крупністю у вихідному стані з каталітичними додатками та результати гідрування цих композитів з газової фази і десорбування водню у вакуум з синтезованих гідридних композитів при різних температурних режимах. Методом термодесорбційної спектроскопії для деяких композитів визначено енергію активації. Представлено результати рентгенофазових і мікроструктурних досліджень гідридних композитів та гідролізного генерування водню з них при використанні дистильованої води та розчинів хлоридів різних концентрацій.

У четвертому розділі наведено обговорення основних результатів роботи та рекомендації щодо оптимальних складів синтезованих гідридних композитів з найкращими функціональними параметрами для їх використання у пристроях гідролізного одержання водню.

У висновках належним чином відображено одержані автором результати, що розкривають наукові та практичні досягнення, отримані в процесі дисертаційного дослідження, які сприяли розв'язанню важливого науково-прикладного завдання.

3. Оцінка наукового рівня дисертації і наукових публікацій здобувача.

Виклад матеріалів дисертації є послідовним та відображає усі основні характеристики досліджуваних матеріалів. Під час постановки експериментів та аналізу отриманих даних дисертант використав широкий набір методів. До основних можна віднести механохімічні методи синтезу, сканівну електронну мікроскопію, рентгенофазовий аналіз та дослідження виділення водню з гідридних композитів у реакції гідролізу. Оволодіння цими методиками дозволило дисертанту в повній мірі виконати поставлені завдання і здобути необхідний досвід. Основні результати роботи висвітлені у 5 статтях, що опубліковані у міжнародних наукових фахових виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз SCOPUS та WOS, та 5 публікаціях у матеріалах міжнародних науково-практичних конференцій.

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

В рамках даної дисертаційної роботи дисертант *вперше* синтезував ряд композитних матеріалів на основі магнію, що мають високу водневу ємність. Отримані результати мають перспективу їх *використання* на практиці (в пристроях для зберігання/транспортування та генерування водню). Окрім цього, дисертант провів широкий набір досліджень наступних характеристик нових матеріалів: вплив каталізаторів на кінетику сорбції чи десорбування водню, розрахунок енергії активації, вплив каталізаторів на морфологію частинок порошку та, відповідно, на перебіг реакції гідролізу, вплив складу розчину на вихід реакції гідролізу. Також синтезовані гідридні композити *вперше* протестовані у реакції гідролізу і можуть бути *використані* у відповідних пристроях генерування водню, наприклад, для живлення паливних комірок. Окрім цього, отримані результати можна використовувати як довідковий матеріал.

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

Дисертаційна робота виконана на високому науковому рівні з дотриманням усіх методичних вимог. Дисертантом проведено аналіз бібліографічних джерел останніх років, в яких висвітлюються останні тенденції по розробленню металогідридних матеріалів на основі магнію, на основі чого було сформовано мету та завдання роботи. Дисертант самостійно провів експериментальні дослідження та опрацювання отриманих результатів, які представлені у рукописі дисертаційної роботи та опублікованих наукових працях. Враховуючи це, я вважаю, що дисертант у повній мірі опанував усі необхідні знання та навички, які потребуються для здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Практичне значення отриманих результатів.

Отримані у роботі гідридні композити мають подвійне практичне застосування: як акумулятори для зберігання чи транспортування водню і як матеріал для гідролізного генерування водню.

4. Відповідність роботи вимогам, які ставляться до дисертації.

Дисертаційна робота написана українською мовою, застосована в роботі наукова термінологія є загальновизнаною, стиль викладення результатів теоретичних і практичних досліджень, нових наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечує достатній рівень доступності їх сприйняття та використання. Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

Робота відповідає вимогам, які ставляться наказом Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. №40 “Про затвердження Вимог до оформлення дисертації”, 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” (зі змінами).

Відсутність (наявність) порушень академічної доброчесності.

Перевірка рукопису дисертації та наукових праць дисертанта не показала ознак фальсифікації результатів роботи, плагіату чи будь-яких інших порушень академічної доброчесності.

5. Зауваження до дисертаційної роботи:

Разом із загальною позитивною оцінкою роботи, дисертація не позбавлена деяких недоліків.

1. Дослідження гідролізного отримання водню проводили з використанням розчину хлориду магнію концентраціями 0,01...0,1 моль/л для усіх композитів, окрім таких з додатком $Zr_3V_3O_{0,3}$. Для цих композитів максимальна концентрація $MgCl_2$ становила 0,04 моль/л. Тому для більш якісної постановки експерименту композити з цим додатком варто було б додатково дослідити у розчинах з вищим вмістом хлориду магнію, аналогічно до інших досліджених матеріалів.

2. Для композиту $Mg-Zr_3V_3O_{0,3}-C$ проведено дослідження циклічної стабільності лише для 5-ти циклів сорбції/десорбції. Для більш кращої демонстрації впливу обраних додатків варто було б збільшити кількість циклів під час дослідження. Або провести подібні дослідження для інших композитів, що дозволило б оцінити та порівняти вплив різних додатків на циклічну стабільність.

3. Рисунки з порошковими рентгенівськими дифрактограмами є складними для сприйняття. Наприклад, важко зрозуміти, якій фазі відповідають піки, наприклад, на Рис. 3.2. Позначення піків на дифрактограмах символами, що відповідають певним фазам, зробило би рисунок більш простим та зрозумілим.

4. В Табл. 3.3 наведено результати фазового аналізу за методом Рітвельда композитів магнію $Mg-Zr_3V_3O_{0,6}$ та $Mg-Zr_3V_3O_{0,6}-C$ після механохімічного гідрування, де вказана присутність в незначній кількості (0.5-1 мас. %) α -заліза внаслідок намола при обробці. В той же час, на

відповідному Рис. 3.2 (порошкова рентгенівська дифрактограма композитів) піки α -заліза не позначено, що, природно, може бути пов'язано з його малою кількістю. Виникає питання, як ідентифікували присутність заліза в композитах – за допомогою рентгено-фазового аналізу чи методом EDX? І які докази існування саме α -заліза (ОЦК-фаза), оскільки розмельний стакан і тіла виготовлені з інструментальної сталі, яка, як правило, є немагнітною і має ГЦК-структуру?

5. У дисертації зустрічаються незначні недопрацювання, зокрема:

- замість терміну «якість магнію» бажано було б використовувати більш наукоємні фізичні аналоги, наприклад, питома площа поверхні матеріалу, що оброблюється;
- розмір шрифту підписів осей чи позначень на деяких рисунках (рис. 1.5, 1.14, 1.19, 1.21-23,) є відмінним від основного тексту дисертації;
- деякі рисунки, які ілюструють результати одного і того ж дослідження, мають різний розмір для різних композитів. Наприклад, рис. 3.13, 3.27, 3.43, на яких наведено порошкові рентгенівські дифрактограми, чи криві ТДС (рис. 3.6 і 3.55).

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

6. Загальні висновки

Вважаю, що за своїм рівнем рецензована робота О. П. Кононюка «Воденьсорбційні та гідролізні властивості нових гідридних композитів Mg-ІМС та Mg-ІМС-С», яка виконана у відділі водневих технологій та матеріалів альтернативної енергетики Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка становить собою самостійну наукову розробку, має значне теоретичне і прикладне значення. Дисертаційна робота містить одержані автором науково обґрунтовані результати, що в сукупності дозволяють вирішити важливе науково-технічне завдання по створенню матеріалів для потреб водневої енергетики.

Дисертація Кононюка Олександра Петровича є завершеною кваліфікаційною науковою роботою, що має внутрішню єдність, характеризується системністю, базується на фундаментальних положеннях сучасної науки і свідчить про особистий внесок автора в науку, містить нові науково обґрунтовані результати, які не викликають сумніву.

Мова та стиль дисертації відповідають вимогам до науково-технічних текстів та публікацій.

Відмічені недоліки роботи не мають вирішального значення щодо формулювання наукової новизни та оцінки дисертації в цілому.

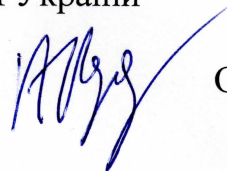
Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п. 6 – 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Здобувач Олександр Петрович Кононюк заслуговує на присудження ступеня ступеня доктора філософії з галузі знань 13 – Механічна інженерія за спеціальністю 132 – Матеріалознавство.

Офіційний опонент:

завідувач відділу фізики дисперсних систем
Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

доктор фізико-математичних наук, професор



Олександр РУДЬ

Підпис О.Д. Рудя засвідчую.

Заступник директора з наукової роботи
Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

доктор фізико-математичних наук, професор



Вячеслав ЛІЗУНОВ

19 серпня 2024 р.