

# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0824U002730

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 25-07-2024

Статус: Запланована

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



## II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Кононюк Олександр Петрович

2. Oleksandr P. Kononiuk

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Шифр наукової спеціальності: 132

Назва наукової спеціальності: Матеріалознавство

Галузь / галузі знань: механічна інженерія

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: 132 Матеріалознавство

Дата захисту: 12-08-2024

Спеціальність за освітою: фізика

Місце роботи здобувача:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

### III. Відомості про дисертацію

**Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради):** ДФ 35.226.001

**Повне найменування юридичної особи:** Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка  
Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 03534506

**Місцезнаходження:** вул. Наукова, буд. 5, Львів, 79060, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

**Сектор науки:** Академічний

### IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

**Повне найменування юридичної особи:** Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка  
Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 03534506

**Місцезнаходження:** вул. Наукова, буд. 5, Львів, 79060, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

**Сектор науки:** Академічний

### V. Відомості про дисертацію

**Мова дисертації:** Українська

**Коди тематичних рубрик:** 81.09

**Тема дисертації:**

1. Воденьсорбційні та гідролізні властивості нових гідридних композитів Mg-IMC та Mg-IMC-C.
2. Hydrogen absorption-desorption and hydrolysis properties of new Mg-IMC and Mg-IMC-C hydride composites.

**Реферат:**

1. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 13 – Механічна інженерія за спеціальністю 132 – Матеріалознавство. – Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів, 2024. На сьогоднішній день водень розглядають як одне з найбільш перспективних джерел енергії. Він володіє високою теплотою згоряння (приблизно 140 МДж/кг) та відсутністю шкідливих викидів при спалюванні. Через низьку густину газоподібного водню за н.у. вміст енергії на одиницю об'єму є малим, тому виникає проблема його зберігання. Водень як правило зберігають при високих тисках (150–700 атм), або

навіть зріджують. Як альтернативу до такого зберігання часто розглядають металогідриди, до яких відноситься гідрид магнію ( $MgH_2$ ) з його високою водневою ємністю (7,6 мас.%), низькою вартістю одиниці енергії та оборотністю процесу сорбція-десорбція. Перепоною його практичного застосування є повільна кінетика реакцій сорбції-десорбції та необхідність високих температур приблизно 350 °С. Для подолання цих бар'єрів часто використовують різноманітні каталітичні добавки, які знижують енергію активації та покращують дифузію водню у матрицю. Найбільш перспективним методом активації процесів гідрування-дегідрування є механічна обробка, зокрема, у високоенергетичних кульових млинах. Завдяки цьому утворюється високодисперсна мікроструктура матеріалу з високою концентрацією дефектів, що в сукупності суттєво підвищує швидкість процесів абсорбції-десорбції водню та знижує необхідну температуру. Для одержання водню з металогідриду найчастіше здійснюють його нагрів. Також, використовують реакцію гідролізу металогідридів, яка є швидкою, екологічно безпечною та не потребує суттєвих затрат енергії. Тому цей метод одержання водню можна використовувати для живлення паливних комірок (ПК). Однак, результатом взаємодії гідриду магнію з водою є гідроксид магнію ( $Mg(OH)_2$ ), який є малорозчинним (0,0012 г/100 мл). При реакції гідролізу на поверхні частинок гідриду магнію одразу формується шар  $Mg(OH)_2$ , що зупиняє реакцію. Для подолання цієї проблеми використовують різноманітні розчини кислот чи солей, наприклад хлорид магнію ( $MgCl_2$ ). Дана дисертаційна робота присвячена вирішенню актуального завдання покращення кінетики реакцій сорбції-десорбції водню магнієм. Для цього механохімічним методом синтезовано нові композитні матеріали на основі гідриду магнію з каталітичними добавками, досліджено їх кінетику сорбції з газової фази, десорбції і в реакціях гідролізного генерування водню. Встановлено вплив каталізаторів (ІМС, субоксидів ІМС, складних оксидів) та графіту на утворення композитів гідриду магнію під час механічного помелу та їх властивості. Досліджено гідролізне отримання водню з цих композитів у водних розчинах  $MgCl_2$ . У першому розділі проведено аналіз наукових робіт пов'язаних з тематикою роботи. Зокрема, розглядаються основні методи синтезу гідридних композитів та їх переваги і недоліки, вплив різноманітних каталітичних добавок 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 добавок, що використовувались у даній роботі. У другому розділі наведено методику проведення експериментів та перелік використаного обладнання. Описана методика гідрування магнію та його композитів з газової фази та механохімічним методом, методика дослідження структури композитів, методика проведення досліджень гідролізного генерування водню з синтезованих композитів. У третьому розділі представлено результати експериментальних досліджень, та їх аналіз. Зокрема, представлено результати механохімічного гідрування композитів магнію різної якості з каталітичними добавками. Показано 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 результати 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 роботі вперше синтезовано нові гідридні композити на основі магнію з каталітичними добавками субоксидів, складних оксидів і графіту. Досліджено каталітичний вплив невеликої кількості добавок на сорбційні і десорбційні властивості Mg.

2. Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in the field of knowledge "13 – Mechanical Engineering" in the specialty "132 – Materials Science". – Karpenko Physico-Mechanical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2024. Hydrogen has emerged as a frontrunner among potential clean energy sources. It has a high heat of combustion (~140 MJ/kg) and the absence of harmful emissions during

combustion. However, its low density in its gaseous state under normal conditions poses a significant challenge for storage. Conventional hydrogen storage methods include compression into high-pressure tanks (150-700 atm) or liquefaction at extremely low temperatures. Metal hydrides, such as magnesium hydride ( $MgH_2$ ), offer a promising alternative to traditional storage methods. Magnesium hydride boasts several advantages: high hydrogen capacity (7.6 wt.%), cost-effectiveness and reversibility of the sorption-desorption process. However, its practical application is hindered by two major challenges: slow sorption-desorption kinetics and high operating temperature requirement (around 350 °C). To address these challenges, researchers have explored various approaches, including the use of catalytic additives and mechanical processing. Catalysts can lower the energy needed for hydrogen sorption-desorption and improve hydrogen diffusion into the matrix. High-energy ball milling creates a much dispersed microstructure with a high concentration of defects within the material, which significantly increases the speed of hydrogen sorption-desorption processes and lowers the required temperature. The most common method for obtaining hydrogen from metal hydrides is by heating the metal hydride. Another method involves the hydrolysis of metal hydrides, which is a fast, environmentally friendly, and energy-efficient process. Therefore, this method of obtaining hydrogen can be used to power fuel cells (FC). However, the result of the interaction of magnesium hydride with water is magnesium hydroxide ( $Mg(OH)_2$ ), which is slightly soluble (0.0012 g/100 ml). During  $MgH_2$  hydrolysis, a layer of  $Mg(OH)_2$  rapidly forms on the hydride particle surface, stopping the reaction. To overcome this obstacle, various solutions of acids or salts are used, for example, magnesium chloride ( $MgCl_2$ ). This dissertation work focuses on addressing the crucial challenge of enhancing the kinetics of hydrogen sorption-desorption reactions in magnesium. To achieve this objective, novel composite materials based on magnesium hydride with catalytic additives were synthesized using a mechanochemical method. The kinetics of their gas-phase sorption, desorption, and hydrogen generation via hydrolysis reactions were thoroughly investigated. The effect of catalysts (IMC, suboxides of IMC, complex oxides) as well as graphite on the formation and properties of magnesium hydride composites during mechanical milling was elucidated. The hydrolysis-based production of hydrogen from these composites in aqueous solutions of  $MgCl_2$  of varying compositions was also studied. In the first chapter provides a comprehensive overview of the existing literature related to the synthesis and properties of magnesium hydride-based composite materials for hydrogen storage applications. The focus is on the impact of various catalytic additives on the hydrogen sorption-desorption kinetics, morphology, microstructure, activation energy of desorption, and cyclic stability of these materials. Additionally, the chapter delves into the details of hydrogen generation via hydrolysis from magnesium hydride and its composites, highlighting the influence of different factors such as reaction medium composition, magnesium hydride synthesis parameters, and hydrolysis conditions. Furthermore, the intrinsic hydrogen sorption properties of the catalytic additives employed in this study are discussed. Second chapter outlines the experimental procedures and equipment employed in the study of magnesium hydride-based composite materials for hydrogen storage applications. It provides detailed descriptions of the methods utilized for: hydriding of magnesium and its composites from the gas phase and via a mechanochemical method, structural characterization of the synthesized composites and investigation of hydrogen generation via hydrolysis from the prepared composites. The third chapter presents the results of experimental studies and their analysis. In particular, the results of mechanochemical hydrogenation of magnesium composites of different quality with catalytic additives are presented. The results of hydrogenation of these composites from the gas phase and desorption of hydrogen in vacuum from synthesized hydride composites at different temperature regimes are shown. The activation energy was determined for some composites by the method of thermodesorption spectroscopy.

**Державний реєстраційний номер ДіР:**

**Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:** Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави

**Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:** Освоєння нових технологій транспортування енергії, впровадження енергоефективних, ресурсозберігаючих технологій, освоєння альтернативних джерел енергії

**Підсумки дослідження:** Теоретичне узагальнення і вирішення важливої наукової проблеми

**Публікації:**

- 1. Zavaliy, I., Berezovets, V., Denys, R., Kononiuk, O., Yartys, V.: Hydrogen absorption-desorption properties and hydrolysis performance of  $MgH_2-Zr_3V_3O_{0.6}H_x$  and  $MgH_2-Zr_3V_3O_{0.6}H_x-C$  composites. *J. Energy Storage* 65, 107245 (2023).
- 2. Berezovets, V., Kononiuk, O., Denys, R., Zavaliy, I.: Synthesis and hydrogen sorption of  $MgH_2$  composites with TiFe and  $Ti_3Fe_3O$  additions. *Material Science* 59(2), 198–204 (2023).
- 3. Kononiuk, O., Zavaliy, I., Berezovets, V., Kytsia, A., Borukh, I.: Hydrogen generation by hydrolysis of magnesium hydride composites with TiFe/ $Ti_3Fe_3O$  additives and graphite. *Material Science* 59(3), 313–319 (2023).
- 4. Kononiuk, O.P., Zavaliy, I.Yu., Berezovets, V.V., Kytsya, A.R., Lutsyuk, I.V., Vasylechko, L.O., Chekailo, M.V., Solonin, Yu.M.: Catalytic influence of  $RTO_3$  perovskites on hydrogen storage and hydrolysis properties of magnesium hydride. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 62, 372–381 (2023).
- 5. Shved, O.V., Bulyk, I.I., Mudry, S.I., Borukh, I.V., Kononiuk, O.P.: Interaction of the  $TAl_2-xNi_x$  ( $T = Zr, Hf$ ) Laves Phases with Hydrogen. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 57(9–10), 605–612 (2019)
- Kononiuk, O.P.: Influence of oxygen-stabilized  $\alpha$ -phase on the hydrolysis properties of  $MgH_2$ . *International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering MSSE–2023, Lviv, Ukraine, 27–29 September 2023*, С. 60–61

**Наукова (науково-технічна) продукція:** матеріали

**Соціально-економічна спрямованість:** економія енергоресурсів

**Охоронні документи на ОПВ:**

**Впровадження результатів дисертації:** Планується до впровадження

**Зв'язок з науковими темами:** 0121U108956, 0120U104880, 0123U102985

## **VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. ЗАВАЛІЙ Ігор Юліянович

2. Ihor Y. ZAVALIY

**Кваліфікація:** д. х. н., академік НАНУ, 02.00.01

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 03534506

**Місцезнаходження:** вул. Наукова, буд. 5, Львів, 79060, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

**Сектор науки:** Академічний

## **VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів**

### **Офіційні опоненти**

#### **Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Рудь Олександр Дмитрович
2. Oleksandr D. Rud`

**Кваліфікація:** д.ф.-м.н., с.н.с., 01.04.07

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

#### **Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 05417331

**Місцезнаходження:** бульвар Академіка Вернадського, буд. 36, Київ, 03142, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

**Сектор науки:** Академічний

#### **Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Зіпунніков Микола Миколайович
2. Mykola M. Zipunnikov

**Кваліфікація:** к. т. н., ст.н.с., 02.00.04

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

#### **Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

**Код за ЄДРПОУ:** 02071180

**Місцезнаходження:** вул. Кирпичова, буд. 2, Харків, Харківський р-н., 61002, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

**Сектор науки:** Університетський

## Рецензенти

### Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Балицький Олександр Іванович
2. Oleksandr I. Balytskyu

**Кваліфікація:** д.т.н., професор, 05.02.01

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

### Додаткова інформація:

**Повне найменування юридичної особи:** Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка  
Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 03534506

**Місцезнаходження:** вул. Наукова, буд. 5, Львів, 79060, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

**Сектор науки:** Академічний

### Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Сиротюк Андрій Михайлович
2. Andrij M. Syrotyuk

**Кваліфікація:** д.т.н., с.н.с., 01.02.04

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

### Додаткова інформація:

**Повне найменування юридичної особи:** Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка  
Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 03534506

**Місцезнаходження:** вул. Наукова, буд. 5, Львів, 79060, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

**Сектор науки:** Академічний

## VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
голови ради**

Осташ Орест Петрович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
головуючого на засіданні**

Осташ Орест Петрович

**Відповідальний за підготовку  
облікових документів**

Корній Валентина Василівна

**Реєстратор**

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є  
відповідальним за реєстрацію наукової  
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна