Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0825U003104

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 22-07-2025

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Влад Христина Ігорівна
2. Khrystyna I. Vlad

Кваліфікація: м.н.с., 132

Ідентифікатор ORCID ID: 0009-0002-8388-7964

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 132

Назва наукової спеціальності: Матеріалознавство

Галузь / галузі знань: механічна інженерія

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: ОНП «Матеріалознавство»

Дата захисту: 16-09-2025

Спеціальність за освітою: Хімія

Місце роботи здобувача: 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:

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): PhD 4

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:

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:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 81.09

Тема дисертації:

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

2. Nanostructured materials based on Ni, Co, Fe: influence of composition and structure on hydrogen sorption and catalytic properties

Реферат/анотація:

1. Дисертаційна робота присвячена дослідженню впливу складу та структурно-морфологічних особливостей наноструктурованих порошків на основі перехідних d-металів (Ni, Co, Fe), інтерметалічних сполук та композитів типу "інтерметалід – наноструктурований металевий додаток" на їхні воденьсорбційні, електрохімічні та каталітичні властивості. Особливу увагу приділено вивченню таких наноматеріалів як активних компонентів у реакціях гідрування та дегідрування, а також як каталізаторів гідролізу, зокрема боргідриду натрію ($NaBH_4$) та гідриду магнію (MgH_2). У першому розділі проведено аналіз доступної наукової літератури, присвяченої методам синтезу наноструктурованих матеріалів, зокрема хімічного відновлення, вилуговування, лазерної абляції та піролізу. Узагальнено результати досліджень, що стосуються впливу

морфології та структури наноструктурованого та аморфного нікелю на його воденьсорбційні властивості. Розглянуто особливості застосування металогідридів і наноструктурованих добавок у хімічних джерелах струму. У розділі також висвітлено структуру та електрохімічні характеристики сплавів на основі системи R–Mg–Ni. У другому розділі дисертаційної роботи подано опис використаних вихідних речовин, застосованих методик синтезу та дослідження матеріалів, а також охарактеризовано основні експериментальні підходи, що використовувалися для вивчення їх структури, електрохімічних і каталітичних властивостей. У третьому розділі дисертаційної роботи наведено результати комплексного дослідження структурних, морфологічних та електрохімічних властивостей наноструктурованих матеріалів, отриманих різними методами синтезу. Вперше встановлено особливості фазового складу, мікроструктури та електрохімічних властивостей порошків типу Ренея у системах Ni–Co, Ni–Co–Pd та Ni–Co–Fe, синтезованих методом вилуговування. Дослідження за допомогою СЕМ і рентгенівської дифракції підтвердили наявність нанокристалітної структури, а також виявили геометричні особливості морфології частинок. Найвищі розрядні ємності продемонстрували порошки Co25Fe75 та Co50Fe50 (357 і 331 мА•год/г відповідно). Зменшення вмісту заліза у зразках системи Ni–Co–Fe сприяло покращенню корозійної стійкості та електрохімічних зарядно-розрядних параметрів. Вперше встановлено явище наводнювання нано-струкрованих матеріалів на основі Ni, Co, Fe з газової фази за нормальних умов. Показано, що наноструктуровані порошки Ni-Co-Fe, отримані методом вилуговування та відновлення, поглинали до 0.9 Н/ф.о. за тиску 0.2...1 MPa H2. Синтез бінарних порошків Ni–Co методом хімічного відновлення виявив залежність кінетики формування частинок від співвідношення компонентів Ni/Co. Найвища початкова електрохімічна ємність спостерігалася для складу Ni50Co50 (62.6 мА•год/г), який продемонстрував нижчі значення HRD порівняно з Ni. Проведено аналіз властивостей наноструктурованих порошків Ni, NiCo та Co, отриманих методом лазерної абляції у водному та повітряному середовищах. Встановлено, що умови синтезу суттєво впливають на ступінь окиснення, розміри частинок і фазовий склад матеріалів. Установлено, що для Ni/NiCo важливим механізмом є втілення атомів водню в металеву матрицю, на відміну від Co, де домінують редокс-перетворення. Показано застосування таких порошків як самостійних анодних матеріалів так і активних електропровідних додатків для приготування негативних електродів в Ni-МГ батареях. Вперше в даному дослідженні представлено результати застосування нанокомпозитів Ni-C, Co-C і NiCo-C, отриманих методом піролізу, як анодних матеріалів для Ni-МГ хімічних джерел струму. Показано, що Co-вий композит забезпечує найвищу розрядну ємність (до 330 мА•год/г), у той час як Ni-вий характеризується кращою стабільністю при циклуванні. У роботі вперше синтезовано та досліджено нові багатофазні сплави систем A2B7 та A5B19 (A = La, Pr, Nd, Y та Mg, B = Ni, Co). Встановлено, що заміщення Ni на Co та La на Y впливає на фазовий склад, гідрування та електрохімічну активність. Сплави La–Mg–Ni, La–Mg–Ni–Co та La–Y–Mg–Ni–Co демонструють високу розрядну ємність (>350 мА•год/г), швидку активацію та високі значення HRD (до 90% після 50 циклів). Спостережено, що Nd та Pr сплави мають нижчу ємність, але кращу циклічну стабільність. Вперше синтезовано гідридні композити на основі магнію з наноструктурованими моно- та бікомпонентними наноструктурованими додатками Ni, Co, Fe. Композити синтезували механохімічним помелом у водні за тиску до 2 МПа. Досліджено, що ефективність каталізаторів Ni–Fe є співставною з чистими металами, тоді як додатки Co–Fe значно підвищують швидкість гідрування. Досліджено каталітичну активність наноструктурованих порошків Ренея у реакції каталітичного гідролізу NaBH4. Гідролізна реакція у присутності всіх синтезованих каталізаторів відбувалася з повною конверсією, а найвищу швидкість генерування водню виявлено у NiCoFe (344 мл•H2/хв•гкат).

2. Dissertation is devoted to the investigation of the influence of composition and structural–morphological features of nanostructured powders based on transition d-metals (Ni, Co, Fe), intermetallic compounds and composites of the “intermetallic – nanostructured metal additive” type on their hydrogen sorption, electrochemical and catalytic properties. Particular attention is paid to the study of such nanomaterials as active components in hydrogenation and dehydrogenation reactions, as well as catalysts for the hydrolysis of sodium borohydride (NaBH4) and magnesium hydride (MgH2). The first chapter provides an analysis of the available scientific literature on methods for synthesizing nanostructured materials, including chemical reduction, leaching,

laser ablation and pyrolysis. The chapter summarizes research findings concerning the influence of morphology and structure of nanostructured and amorphous nickel on its hydrogen sorption behavior. The application of metal hydrides and nanostructured additives in chemical power sources is discussed. In addition, the structure and electrochemical properties of alloys based on the R–Mg–Ni system are highlighted. The second chapter of the dissertation presents a description of the starting materials used, the synthesis methods applied and the experimental approaches employed to study the structure, electrochemical behavior and catalytic properties of the materials. The third chapter presents the results of a comprehensive study of the structural, morphological and electrochemical properties of nanostructured materials synthesized by various methods. For the first time, the phase composition, microstructure and electrochemical characteristics of Raney type powders in the Ni–Co–Fe and Ni–Co–Pd systems synthesized by leaching were determined. SEM and XRD analyses confirmed their nanocrystalline structure and revealed specific geometric features of particle morphology. The highest discharge capacities were observed for Co25Fe75 and Co50Fe50 powders. A decrease in iron content in the Ni–Co–Fe system improved corrosion resistance and electrochemical charge-discharge parameters. The phenomenon of hydrogenation of nanostructured materials based on Ni, Co, Fe from the gas phase under normal conditions has been established for the first time. It has been shown that nanostructured Ni-Co-Fe powders, obtained by the leaching and reduction methods, absorbed up to 0.9 H/f.o at 0.2...1 MPa H2 pressure. Chemically reduced binary Ni–Co powders showed that the particle formation kinetics depend on the Ni/Co ratio. The Ni50Co50 composition demonstrated the highest electrochemical discharge capacity (62.6 mA•h/g), which demonstrated lower high-rate performance compared to Ni. Nanostructured Ni, NiCo, and Co powders obtained by laser ablation in water and air were also studied. It was found that synthesis conditions significantly affect oxidation state, particle size and phase composition. For Ni and NiCo, hydrogen insertion into the metal matrix was the dominant mechanism, while Co-based materials exhibited redox-type behavior. The applicability of such powders as anode materials and as conductive additives for negative electrodes in Ni-MH batteries was demonstrated. The study also presents, for the first time, the use of Ni-C, Co-C, and NiCo-C nanocomposites, synthesized via pyrolysis, as anode materials for Ni-MH power sources. Co-based composite showed the highest discharge capacity (up to 330 mAh/g), whereas Ni-based provided better cycling stability. New multiphase intermetallic compounds of the A2B7 and A5B19 types (A = La, Pr, Nd, Y, Mg; B = Ni, Co) were synthesized and studied. It was found that substitution of Ni with Co and La with Y affects phase composition, hydrogenation, and electrochemical activity. La–Mg–Ni, La–Mg–Ni–Co, and La–Y–Mg–Ni–Co alloys showed high discharge capacity (>350 mAh/g), fast activation and excellent HRD (up to 90% after 50 cycles). Alloys containing Nd and Pr demonstrated lower capacities but improved cycle stability. Kinetic behavior was shown to depend on both structural factors and substitution in the metal sublattice. Magnesium-based hydride composites with mono- and bicomponent nanostructured Ni–Co–Fe additives (Raney type) were synthesized for the first time. The composites were obtained by mechanochemical ball milling in hydrogen at pressures up to 2 MPa. It was found that Ni–Fe catalysts had comparable activity to pure metals, while Co–Fe additives significantly enhanced the hydrogenation rate, particularly at early synthesis stages. Catalytic activity in NaBH4 hydrolysis was also studied powders based on Ni, Co, Fe. In all cases, the hydrolysis reaction resulted in full conversion of NaBH4 and the highest hydrogen generation rate was observed for the ternary NiCoFe alloy (344 ml•H2/min•gcat.).

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Енергетика та енергоефективність

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. Кононюк, О.П., Березовець, В.В., Влад, Х.І., Завалій, І.Ю.: Доденьсорбційні та гідролізні властивості композитів Mg/MgH□–Fe100-xCoxOy. ФХММ., 61(3), 107–116 (2025). doi:10.15407/pcmm2025.03.107 (кат. А)
- 2. Verbovytskyy, Y., Vlad, K., Zavaliy, I., Hreb, V., Kononiuk, O.: New multiphase R–Mg–Ni based alloys with non-super and super stacking structures as a promising negative electrodes for Ni–MH batteries. J. Energy Storage, 69, 112740 (2024). doi:10.1016/j.est.2024.112740. (SCOPUS, Q1)
- 3. Verbovytskyy, Y., Oprysk, V., Zavaliy, I., Vlad, K., Berezovets, V., Kosarchyn, Y.: The impact of La/Y and Ni/Co substitutions on the gas-phase and electrochemical hydrogenation properties of the La□□□Mg□Ni□ alloys. J. Alloys Compd., 977, 15 March 2024. doi:10.1016/j.jallcom.2023.173247. (SCOPUS, Q1)
- 4. Kytsya, A.R., Verbovytskyy, Y.V., Vlad, H.I., Bazylyak, L. I., Kordan, V. M., Berezovets, V. V.& Zavaliy, I. Yu.: Synthesis and hydrogenation properties of Ni–Co bimetallic nanoparticles. J. Appl. Nanosci. (2023). doi:10.1007/s13204-022-02752-8. (SCOPUS, Q2)
- 5. Vlad, K.I., Verbovytskyy, Y.I., Bogatyrov, V.M.: Structure and electrochemical charge-discharge properties of Ni–Co–C nanocomposites. Mater. Sci., 58, 788–794 (2023). doi:10.1007/s11003-023-00731-0. (SCOPUS, Q3)
- Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації: 6. Oprysk, V., Vlad, K., Kinkelin, S.-J., Kytsya, A., Remmler, N., Verbovytskyy, Y., Bron, M., Zavaliy, I.: Comparison of electrochemical hydrogenation properties of Ni90Pd10 nanopowders prepared by leaching and reduction methods. Збірник тез-доповідей XX наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2025”, Львів, Україна, 2025, с. 121.
- 7. Vlad, Kh., Verbovytskyy, Yu., Zavaliy, I.: Femtosecond laser-induced synthesis of Ni/NiCo/Co powders for electrochemical hydrogenation. Abstracts of the XII International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2024)”, Uzhhorod, Ukraine, 21–24 August, 2024, p. 255.
- 8. Vlad, Kh., Verbovytskyy, Yu., Zavaliy, I.: Synthesis and electrochemical properties of Raney Ni/Fe powders. Abstracts of the IIIrd International Research and Practice Conference “Nanoobjects & Nanostructuring (N&N-2024)”, Lviv, Ukraine, 7□10 October, 2024, p. 38.
- 9. Vlad, Kh., Kononiuk, O., Zavaliy, I.: Hydrolysis properties of MgH□ composites with Co–Fe and graphite additives. Abstracts of the IIIrd International Research and Practice Conference “Nanoobjects & Nanostructuring (N&N-2024)”, Lviv, Ukraine, 7□10 October, 2024, p. 47
- 10. Vlad, Kh., Verbovytskyy, Yu., Zavaliy, I.: New A2B7/A5B19-type metal-hydride electrode based on La–Mg–Ni alloys. Збірник тез-доповідей XIX наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2023”, Lviv, Ukraine, 29–31 травня, 2023, с. 85.
- 11. Kuznetsov, O., Vlad, K., Verbovytskyy, Yu., Gnilitskyi, I., Barvinska, V., Zavaliy, I.: Structure and electrochemical hydrogenation properties of Ni/NiCo/Co powders obtained by femtosecond laser pulses. Abstracts of the 24th Annual Conference on Material Science (YUCOMAT 2023), Herceg Novi, Montenegro, 4–8 September, 2023, p. 93.
- 12. Zavaliy, I., Kytsya, A., Verbovytskyy, Y., Vlad, K., Berezovets, V.: Hydrogenation properties of the Ni–Co nanostructured materials. Abstracts of the 24th Annual Conference on Material Science (YUCOMAT 2023), Herceg Novi, Montenegro, 4–8 September, 2023, p. 153.
- 13. Vlad, Kh.: Features of chronoamperometric studies of hydrogen absorbing materials. Abstracts at the International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering (MSSE-2023), Lviv, Ukraine, 27–29 September, 2023, p. p. 88–89
- 14. Verbovytskyy, Yu., Oprysk, V., Zavaliy, I., Vlad, Kh., Berezovets, V.: Impact of Y and Co substitution on hydrogenation properties of La–Mg–Ni-based alloys: gas-phase and electrochemical studies. Abstracts of the XV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (IMC-XV), Lviv, Ukraine, 25–27 September, 2023, p. 99.
- 15. Vlad, Kh., Verbovytskyy, Yu., Zavaliy, I., Dubov, Yu.: New composite materials for negative electrodes of Ni-MH batteries. In: Book of Abstracts, VIII International Materials Science Conference HMT-2023, Kyiv, Ukraine, 2–6 October, 2023, p. 67.
- 16. Vlad, Kh.I., Verbovytskyy, Yu.V., Bogatyrov, V.M., Zavaliy, I.Yu.: Electrochemical hydrogenation properties of Ni/Co-C composites. In: Book of Abstracts, 2nd International Conference “Nanotechnology and

Nanomaterials (NANO-2022)", Lviv, Ukraine, 25–27 August, 2022, p. 341

- 17. Vlad, Kh.I., Kytsya, A.R., Verbovytskyy, Yu.V., Zavaliy, I.Yu.: Synthesis and electrochemical properties of the Ni/Co skeletal nanostructures. In: Book of Abstracts, 2nd International Research and Practice Conference "Nanoobjects & Nanostructuring (N&N-2022)", Lviv, Ukraine, 25–28 September, 2022, p. p. 87–88.
- 18. Zavaliy, I.Yu., Kytsya, A.R., Verbovytskyy, Yu.V., Vlad, K.I., Berezovets, V.V.: Structure and gas/electrochemical hydrogenation properties of the Ni/Co/Al leached alloys. In: Book of Abstracts, 17th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH-2022), Perth, Australia, 30 October – 3 November, 2022.

Наукова (науково-технічна) продукція: матеріали

Соціально-економічна спрямованість: створення принципово нової продукції (матеріалів, технологій тощо) для забезпечення експортного потенціалу та заміщенню імпорту; створення високоефективних наноструктурованих матеріалів для гібридних водневих технологій, що сприяє розвитку енергозберігаючих систем, альтернативної енергетики та систем зберігання енергії.

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації: Впроваджено

Зв'язок з науковими темами: 0123U102985, 125U001328

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: 0000-0001-7392-7753

Додаткова інформація: Scopus ID: 55938558300 Orcid: 0000-0002-9825-6922 https://scholar.google.com/citations?hl=en&user=y0TYTCUAAAAJ

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:

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Кунтий Орест Іванович

2. Orest I. Kuntyi

Кваліфікація: д. т. н., професор, 05.17.03

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-1246-0509

Додаткова інформація: Scopus ID: 6603482457
https://scholar.google.com/citations?user=xBgzNz0AAAAJ&hl=uk

Повне найменування юридичної особи: Національний університет "Львівська політехніка"

Код за ЄДРПОУ: 02071010

Місцезнаходження: вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Русецький Ігор Анатолійович

2. Ihor A. Rusetskyi

Кваліфікація: к.х.н., ст.н.с., 02.00.05

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація: Scopus ID: 57209511750

Повне найменування юридичної особи: Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417383

Місцезнаходження: проспект академіка Палладіна, буд. 32/34, Київ, 03142, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Бойчишин Лідія Михайлівна

2. Lidiia M. Boichyshyn

Кваліфікація: к. х. н., доц., 02.00.04

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-7553-2202

Додаткова інформація: Scopus ID: 36681224700 ResearcherID:S-9509-2017
https://scholar.google.com/citations?hl=uk&user=XOez8bsAAAAJ

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська, буд. 1, Львів, 79000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Галайчак Світлана Анатоліївна

2. Svitlana A. Halaichak

Кваліфікація: к.т.н., с.н.с., 05.17.14

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-3823-2056

Додаткова інформація: Scopus ID: 57194434882

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:

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради	Корній Сергій Андрійович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Корній Сергій Андрійович
Відповідальний за підготовку облікових документів	Корній Валентина Василівна
Реєстратор	УкрІНТЕІ

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності



Юрченко Тетяна Анатоліївна