

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Салдана Івана Володимировича

"Механізм реакцій розкладу нанокомпозитів

на основі борогідридів магнію та літію",

представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за

спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Інтерес до дослідження особливостей розкладу борогідридів магнію та літію обумовлений високим потенціалом використання таких сполук та композитів на їх основі для створення водень-акумуляючих матеріалів, які є альтернативою джерелам енергії, зокрема, рідкому паливу, традиційним акумуляторам тощо. З погляду запасу енергії більш перспективні борогідриди легких елементів, оскільки вміст водню в них найбільший. Так, борогідрид літію містить 18 % водню, а борогідрид магнію - майже 15 %, що суттєво перевищує економічно-доцільний вміст цього елемента в акумуляторах водню. Проте, для практичного використання більш привабливою є можливість оборотного виділення/поглинання водню, але в цій галузі є багато невирішених питань (на частину з яких здобувачу вдалося знайти відповідь). Зокрема, до початку виконання дисертаційної роботи в літературі були дуже обмежені відомості щодо механізму розкладу-ресинтезу борогідридів, не було з'ясовано роль "додаткових компонентів" у складі композитів. Таким чином, актуальність роботи І.В.Салдана не викликає сумнівів як з погляду фундаментальної фізичної хімії, так і в аспекті практичного застосування.

Актуальність роботи також підтверджується тим, що вона виконувалася в рамках тематичних планів науково-дослідних робіт Львівського національного університету імені Івана Франка, а саме: "Електрокаталітичні властивості паладій-поліанілінових нанокомпозитів у реакціях окиснення аліфатичних C1–C2 спиртів та деяких їх похідних" (2013-2015 рр., № державної реєстрації 0113U003055) та "Нанокомпозитні та наноструктуровані системи з

каталітичними властивостями” (2017-2019 рр., № державної реєстрації 0117U001235). Варто відмітити, що з тематикою роботи І.В.Салдан брав участь в ряді європейських і міжнародних проектів, що є додатковим підтвердженням актуальності дослідження.

Мета дисертаційної роботи І.В.Салдана полягала у з'ясуванні механізмів та головних закономірностей реакцій оборотного розкладу-ресинтезу борогідридів магнію та літію та деяких реакційних гідридних композитів на їх основі зі швидким виділенням-поглинанням газоподібного водню; оцінці придатності та ефективності використання принципу нанообмеження та впливу добавок бінарних сполук нікелю, кобальту та титану для створення нових водень-акумуляуючих матеріалів, які б характеризувалися повною оборотністю процесу розкладу-ресинтезу.

Дисертаційна робота І.В.Салдана є логічним завершеним науковим дослідженням. Вона складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел (404 найменування) та 3 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 351 сторінку машинописного тексту, вона містить 16 таблиць, 140 рисунків. Об'єм дисертації відповідає встановленим вимогам до таких робіт.

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету, основні завдання, об'єкт та предмет дослідження, відображено зв'язок теми з науковими програмами і темами, представлено наукову новизну та практичне значення роботи, особистий внесок здобувача, апробацію результатів.

У **першому розділі** наведено огляд літератури за темою дисертаційної роботи. Узагальнено дані щодо синтезу та розкладу борогідридів магнію та літію та їх частково заміщених похідних, їх термічної стійкості, описано деякі підходи до створення композитів на їх основі.

У **другому розділі** описано методи проведення експериментів, використані в дисертаційній роботі, зокрема, методики приготування

композитів, описано фізико-хімічні методи дослідження, методи математичної обробки експериментальних даних.

У **третьому розділі** описано системи, що утворюються при введенні $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ в мезопористі оксиди SiO_2 і TiO_2 . Досліджено вплив добавок – ряду сполук нікелю, кобальту, оксидів Ti , Zr , Nb , Mo – на розклад-ресинтез нанокompозитів борогідриду магнію. На основі експериментальних даних автор робить висновок про те, що багатостадійний процес термічного розкладу борогідриду магнію в температурному інтервалі 303-768 К відбувається без попереднього топлення $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$. Представлено результати дослідження оборотного розкладу-ресинтезу $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ у складі композиту з SiO_2 у вакуумі або у атмосфері водню ($P(\text{H}_2)=10$ МПа), відповідно. Вперше показано можливість оборотності реакції розкладу композиту $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-SiO}_2$ при $T=673$ К. Досліджено розклад композиту $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-TiO}_2$ в температурному інтервалі 300-600 К та показано, що наявність на поверхні TiO_2 наночастинок нікелю призводить до зміни кінетичних особливостей реакції виділення газоподібного водню, та в такому випадку процес розкладу $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ в порах TiO_2 відбувається двостадійно. Визначено температурні інтервали утворення водню в процесах розкладу досліджених композитів, досліджено зміну хімічного складу металвмісних каталізаторів розкладу після проведення такого процесу. Варто відмітити комплексний підхід автора до дослідження композитів – в роботі застосовано методи рентгенофазового аналізу, спектроскопії комбінаційного розсіювання і XAS, які дали взаємодоповнюючі результати.

У **четвертому розділі** розглянуто системи, одержані при введенні гідридного композиту $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ в інертні вуглецеві матриці шляхом інфільтрації розплаву. Досліджено можливість використання сполук титану як каталізаторів реакцій розкладу борогідридів. Показано, що введення гідридів $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ в пористі матриці суттєво пришвидшує оборотний процес розкладу-ресинтезу реакційного композиту. Запропоновано шляхи оптимізації приготування композиту $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ з резорцин-формальдегідним аерогелем

і аналогів для пришвидшення виділення водню. Автор робить висновок про те, що вирішальною характеристикою для вибраної матриці для утримання у них реагуючих речовин є питомий об'єм пор та їх розподіл за розмірами, а не хімічний склад самого матеріалу. В цьому розділі наведено інтерпретацію результатів термогравіметрії з мас-спектроскопічним контролем продуктів, запропоновано пояснення зниження температури розкладу гідриду в композитах у порівнянні з об'ємними зразками. Знайдено, що реакція поглинання газоподібного водню композитами системи NaN-AlB_2 , на відміну від дослідженої системи LiH-MgB_2 , суттєво залежить від співвідношення NaN до AlB_2 та тиску водню.

У **п'ятому розділі** розглянуто результати дослідження фторованого борогідриду літію та розкладу композитів на основі $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$, вивчено фізико-хімічні характеристики системи $\text{KBH}_{4-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 4$). Підтверджено вплив стехіометрії системи на кінетику реакції поглинання-виділення водню, встановлено, що надлишок MgB_2 пришвидшує поглинання водню та покращує оборотність реакції, тоді як введення додаткових кількостей LiF не приводить до жодних змін. Знайдені особливості пояснено утворенням під час гідрування поряд з LiBH_4 більш термодинамічно стабільної сполуки MgF_2 порівняно з MgH_2 . Показано, що добавки TiF_4 , TiO_2 , TiN , TiC впливають на кінетику взаємодії композитів $\text{LiF-MgB}_2\text{-}0,1\text{Ti}_{\text{доб}}$ з газоподібним воднем, при цьому швидкість реакції гідрування у випадку титанвмісних композитів у два рази вища, ніж у композитів без титану. Вперше експериментально досліджено зміни у першій координаційній сфері навколо атома бору в аніоні $[\text{BH}_4]^-$ для гідрованого композиту 2LiF-MgB_2 . Висунуто припущення про утворення в реакційній суміші сполук типу $\text{LiBH}_{4-x}\text{F}_x$, яке узгоджується з експериментальними даними, одержаними різними методами.

У **шостому розділі** автор детально описує результати дослідження продуктів гідрування потрійних композитів MH-MF-MgB_2 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ca}$), а також ідентифікації сполук типу $\text{MBH}_{4-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 4$) ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) за допомогою ряду методів (XAS, FT-IR та MAS NMR). Серед результатів можна відмітити,

що поглинання-виділення газоподібного водню потрійним композитом LiH-LiF-MgB_2 є повністю оборотним процесом, при цьому досягається величина гравіметричної ємності за воднем $\approx 7,0$ мас. % H_2 , близька до вимог щодо застосування цього матеріалу як акумулятора водню. На основі даних дифракційних експериментів запропоновано механізм реакції гідрування такого композиту, який розглядається на одночасному перебігу двох процесів поглинання водню окремо подвійними композитами 2LiH-MgB_2 та 2LiF-MgB_2 . Показано, що за низьких значень $P(\text{H}_2)$ і високих значеннях температури можливе утворення аморфного бору і металічного магнію. Серед компонентів композиту ідентифікована кристалічна сполука Li_2B_6 , накопичення якої в результаті необоротної реакції приводить до заниженої ємності композитів у відношенні водню у порівнянні з теоретично очікуваними значеннями. Встановлено, що основними продуктами гідрування потрійних композитів 9NaH-NaF-5MgB_2 та 2NaH-NaF-1,5MgB_2 є кристалічні сполуки NaBH_4 і NaMgH_2F .

У **сьомому розділі** систематизовано отримані результати дисертаційної роботи і показане місце результатів серед сучасних світових наукових досягнень, окреслено перспективи розвитку подальших досліджень. Показано, що результати дослідження необоротного розкладу $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ можна узагальнити трьома хімічними реакціями. Встановлено, що результат інфільтрації суттєво залежить від методу її проведення, при цьому відмінність може проявлятися у зміні механізму процесу.

Роботу виконано на рівні найкращих сучасних міжнародних стандартів із застосуванням сучасних методів дослідження, таких, як скануюча електронна мікроскопія, рентгенофазовий аналіз, ядерний магнітний резонанс, спектроскопія комбінаційного розсіювання світла та інфрачервона спектроскопія, мас-спектроскопія, рентгенівська абсорбційна спектроскопія, термогравіметрія та диференційна скануюча калориметрія, програмована термодесорбція, волюметричний метод оцінки виділеного та поглинутого водню тощо.

В результаті виконання дисертаційної роботи І.В.Салданом вперше запропоновано підхід щодо створення водень-акумуляючих матеріалів на основі борогідридів, який полягає у формуванні наноструктурованих композитів на основі борогідридів шляхом введення їх у полімерний чи твердотільний мезопористий каркас, що веде до суттєвого збільшення швидкості розкладу борогідридів та росту ефективності і оборотності процесу. Встановлено особливості розкладу індивідуального борогідриду магнію, і показано, що такий процес проходить через стадію сублімації; показано, що термічний розклад композитів на основі $2\text{LiBH}_4\text{--MgH}_2$ та резорцин-формальдегідної чи резорцин-фурфурольного аерогелю відбувається в два рази швидше у порівнянні з об'ємними аналогами. Нетривіальним результатом роботи є встановлені закономірності розкладу-ресинтезу композитів LiF--MgB_2 та $\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$ з різним співвідношенням компонентів та ідентифікацію комплексних сполук $\text{LiBH}_{4-x}\text{F}_x$ і $\text{KBH}_{4-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 4$) як інтермедіатів розкладу-ресинтезу. Зокрема, автором показано, що надлишок MgB_2 пришвидшує поглинання водню та покращує оборотність реакції. Серед наукових результатів роботи можна також відзначити систематичне дослідження каталітичної дії сполук Ni , Co , Ti в процесах розкладу композитів.

Практичне значення роботи, на мою думку, очевидне, з огляду на важливість створення акумуляторів водню для різних галузей сучасної техніки. Проте, вважаю потрібним відзначити, що І.В.Салдану вдалося досить близько підійти до вимог стосовно технічної та економічної доцільності застосування композитів для акумуляювання водню (наприклад, вимог Департаменту енергетики США – 8,1 мас. % H_2 та >90 % оборотності).

Дисертаційна робота І.В.Салдана створює дуже позитивне враження, але при ознайомленні з текстом виникає ряд питань і зауважень:

1. Серед найбільш суттєвих результатів роботи можна вважати те, що нанообмеження реакційноздатних гідридів сприяє зниженню температури та пришвидшенню реакцій, їх більшій оборотності. Виходячи з результатів

роботи, як можна сформулювати "принцип нанообмеження" та яка фізична чи хімічна причина його прояву?

2. Не зрозуміло, що є причиною присутності у складі композиту α - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-TiO}_2$ 5,5 масових % вуглецю (Таблиця 3.1, стор. 103), адже на стор. 80 автор відмічає, що розчинник видаляли досить тривалим нагріванням системи. Чому при термічному розкладі композиту при $T > 500$ К утворюється CO (стор. 106), а не CO_2 ? Якщо утворення CO є результатом взаємодії CO_2 з боргідридом, боранами тощо, чому серед продуктів термолізу в цих умовах немає води?

3. На стор. 136 автор розглядає збільшення ширини рефлексів TiO_2 та MoO_3 на дифрактограмах композитів як ознаку "збільшення ступеня дисперсності (зменшення їх розмірів)" та деформації під час помолу. Не зрозуміло, чи є інші експериментальні дані, які б могли бути аргументами на користь саме зменшення розміру частинок на відміну від переходу в рентгеноаморфний стан без зміни розміру.

4. В роботі не вдалося знайти результатів пошуку максимальної кількості циклів розкладу-ресинтезу композитів, при яких характеристики композитів зберігалися б. Наприклад, у висновку 1 автор відмічає, що вдалося провести чотири цикли розкладу-ресинтезу з практично повною оборотністю процесу – виникає практично важливе питання, чи можна провести п'ять, шість циклів?

5. Викликає подив відсутність патентів за темою роботи.

6. В дисертаційній роботі автор часто використовує термін "водень-сорбційна ємність", хоча, строго кажучи, поглинання водню композитами не є адсорбцією у визначенні цього терміну за рекомендаціями IUPAC. Було б коректніше називати досліджувані процеси хімічним зв'язуванням водню.

7. Рекомендація щодо "створення цілком нових матеріалів" (стор. 286), на мою думку, ніколи не втратить свою актуальність, тому є очевидною.

8. В дисертації є окремі вирази, яких було б варто уникати в кваліфікаційній роботі. Наприклад, автор біля 10 разів використовує вираз "результати показують", на стор. 144 автор пише "Результати XAS

спектроскопії чітко стверджують..." – насправді показує і стверджує автор, а результати не мають власного погляду на процеси або явища; на стор. 175 автор пише, що "Очевидно, що РГК введений у нанориштування характеризуються вищим ступенем розвпорядкування ... і як результат, зростає значення $\Delta_r S^0$ " – на мою думку, це твердження є найбільш ймовірним, логічним поясненням, але навряд чи можна вважати його очевидним.

9. В авторефераті аббревіатура "ГВСЄ" безпосередньо не розшифрована, а це скорочення вперше вводиться через 5 сторінок після першого згадування повного (нескороченого) виразу.

Зазначені зауваження не відіграють принципового значення при загальній позитивній оцінці роботи, не стосуються її новизни та висновків.

Основний зміст роботи опубліковано у 25 статтях у наукових фахових журналах а також тезах 24 доповідей. Публікації відповідають змісту роботи. Зміст автореферату адекватно відповідає змісту дисертації. Результати інших дослідників, які використані для порівняння з результатами дисертаційної роботи, мають відповідні посилання на джерело інформації.

Дисертаційна робота І.В. Салдана "Механізм реакцій розкладу наноккомпозитів на основі борогідридів магнію та літію" є завершеною науковою працею, в якій отримано нові науково обґрунтовані результати, що, на думку опонента, в сукупності вирішують важливу фундаментальну наукову проблему – встановлення впливу умов розкладу борогідридів магнію та літію на склад продуктів розкладу, швидкість та оборотність таких процесів, а також важливу прикладну задачу – створення матеріалів для зберігання водню для енергетики, транспорту, живлення електронних пристроїв тощо.

Висновки роботи основані на великому масиві експериментальних даних і повністю обґрунтовані. Дисертаційна робота оформлена належним чином.

Висновок про відповідність дисертації вимогам. Вважаю, що дисертаційна робота «Механізм реакцій розкладу наноккомпозитів на основі борогідридів магнію та літію», за актуальністю обраної теми, обсягом експериментального матеріалу, глибиною його осмислення і обговорення,

науковою новизною, обґрунтованістю висновків і рекомендацій, якістю оформлення відповідає вимогам п. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року №567 (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016), а здобувач – Салдан Іван Володимирович – заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент

Завідувач відділу пористих речовин і матеріалів

Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України

доктор хімічних наук

С.В. Колотілов

Підпис д.х.н. Колотілова С.В. засвідчую.

Вчений секретар Інституту фізичної хімії

ім. Л. В. Писаржевського НАН України

кандидат хімічних наук



Л. Ю. Долгіх

20 лютого 2019 року