

РІШЕННЯ ЩОДО ПРИСУДЖЕННЯ НАУКОВОГО СТУПЕНЯ ДОКТОРА НАУК

Спеціалізована вчена рада Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України (м. Львів) прийняла рішення щодо присудження наукового ступеня доктора хімічних наук Салдану Івану Володимировичу на підставі прилюдного захисту дисертації “Механізм реакцій розкладу нанокompозитів на основі борогідридів магнію та літію” у вигляді рукопису за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія 13 березня 2019 року, протокол № 15/3.

Салдан Іван Володимирович 1976 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив у 1998 році Львівський національний університет імені Івана Франка за спеціальністю “Хімія”.

Наукові ступені і вчені звання: кандидат хімічних наук з 2004 року.

У 2018 році закінчив докторантуру кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України. Працює на посаді старшого наукового співробітника кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, (м. Львів) з січня 2013 року до теперішнього часу.

Дисертація виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: Решетняк Олександр Володимирович, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Здобувач має 49 опублікованих праць за темою дисертації, з них 3 праці написані без співавторів, 0 монографій, 24 статті у наукових фахових виданнях, 0 авторських свідоцтв на винаходи, 0 патентів України, в тому числі:

1. **Saldan I.** A prospect for LiBH_4 as on-board hydrogen storage / **I. Saldan** // Central European Journal of Chemistry. – 2011. – Vol. 9, Is. 5. – P. 761–775.
2. Hydrogen sorption in the LiH-LiF-MgB_2 system / **I. Saldan**, M. Schulze, C. Pistidda, R. Gosalawit-Utke, O. Zavorotynska, L.H. Rude, J. Skibsted, D. Haase, Y. Cerenius, T.R. Jensen, G. Spoto, M. Baricco, K. Taube, M. Dornheim // Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117, Is. 33. – P. 17360–17366.
3. Structural changes observed during the reversible hydrogenation of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ with Ni-based additives / **I. Saldan**, S. Hino, T. Humphries, O. Zavorotynska, M. Chong, C.M.

Jensen, S. Deledda, B.C. Hauback // Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118, Is. 40. – P. 23376–23384.

4. **Saldan I.** Decomposition and formation of magnesium borohydride / **I. Saldan** // Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41, Is. 26. – P. 11201–11224.

Офіційні опоненти:

Колотілов Сергій Володимирович – доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія, завідувач відділу пористих речовин і матеріалів інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, (м. Київ), дав позитивний відгук із зауваженнями:

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 $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-TiO}_2$ 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 CO₂? Якщо утворення CO є результатом взаємодії CO₂ з боргідридом, боранами тощо, чому серед продуктів термолізу в цих умовах немає води?
3. На стор. 136 автор розглядає збільшення ширини рефлексів TiO₂ та MoO₃ 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 втрапить 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 $\Delta_r S^\circ$ " – 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.

Іщенко Олена Вікторівна – доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія, професор кафедри фізичної хімії, професор кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка Міністерства освіти і науки України, дала позитивний відгук із зауваженнями:

1. В тексті дисертації не вказано в якій шкалі – термодинамічній чи термохімічній наведено знаки ентальпії.
2. На мою думку, було б доцільним навести в роботі значення енергії Гіббса для визначення стійкості, чи напрямку перебігу процесу. Для наведених реакцій буде мати значення зміна ентропії.
3. В дисертації наведено кінетичні криві адсорбції і десорбції. На мою думку, для порівняння перебігу цих процесів, тим більше, що багато з них перебігають у декілька стадій, було б краще розрахувати швидкість цих процесів для порівняння між собою.
4. Форми піків на термодесорбційних кривих з мас-спектрометричною реєстрацією дають можливість визначити, за яким порядком йде десорбція. Цей аналіз міг би дати можливість дисертанту зробити цікаві висновки (стор. 133, рис.3.22).
5. В тексті дисертації наведено невдалу характеристику дії каталізатора «каталізатори..., в кінцевому рахунку, не приймають участь у хімічній реакції» (стор. 43).
6. З текста дисертації не зрозуміло, як проводили нормування кінетичних кривих (стор. 156 та стор. 168).

7. Необхідно пояснити, чому добавки TiO_2 до композиту 2LiH-MgB_2 мають «найбільший вплив на кінетику поглинання-виділення водню» (рис.4.27 на стор.182 та стор.184).
8. Автор неодноразово підтверджує зменшення енергії активації реакції розкладу борогідридів, які були введені у нанориштування. Залишилось не зрозумілим, як саме впливають запропоновані нанориштування і яка їх роль – це каталізатори, нанообмеження чи їх синергізм?
9. Дисертаційна робота та автореферат оформлені належним чином та відповідають вимогам державних стандартів і МОН України. Неточності та деякі невдалі вирази зустрічаються рідко (наприклад: на стор. 193 рис.4.25 а і 4.25 б треба читати як рис.4.33 а і рис.4.33 б; на стор. 34 «втому»; на стор. 35 «порошоку»; на стор. 59 «візнгачало»; на стор. 194 «від від», на стор. 22, 67, 112 *призводить* замість *приводить*; пропущені коми на стор. 23, 42, 44, 46, 64, 67, 203, 223), вони переважно типові для комп'ютерного редагування тексту. В цілому ж, текст дисертації свідчить про високий теоретичний, експериментальний та науковий рівень автора дисертаційної роботи.

Опейда Йосип Олексійович – доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.15 – кінетика і каталіз, професор за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія, головний науковий співробітник відділення фізико-хімії горючих копалин інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України (м. Львів), дав позитивний відгук із зауваженнями:

1. Стосовно опису кінетики процесів. На нашу думку, необхідно докладніше описати обґрунтованість використання рівнянь Кіссинджера та Джонсона-Мела-Авраамі-Колмогорова для опису кінетики досліджуваних процесів у випадку, коли шлях перетворення їх не є очевидними, адже існує ще декілька підходів до опису кінетики таких процесів (Yang, F., Zhang, Y., Ciucci, F., Wu, Z., Wang, S., Wang, Y., & Zhang, Z. (2018). Towards a consistent understanding of the metal hydride reaction kinetics: Measurement, modeling and data processing. *Journal of Alloys and Compounds*, 741, 610-621). Зокрема це стосується найскладнішої частини — інтерпретації кінетичних даних, отриманих при дослідженні просторово обмеженого нанокompозиту.
2. Необхідне ширше пояснення даних, представлених на рис. 4.25 (і подібні), де криві послідовного поглинання-виділення газоподібного водню мають надзвичайно різкі зміни на самому початку. Наскільки точно експериментально вимірюються саме початкові значення тиску? Наскільки точно вони описуються відповідними рівняннями?

3. Дисертація написана добре. Строгий лаконічний стиль, ясність і логічність викладу та чіткість висновків. Позитивно слід відмітити те, що в цій області досліджень автор наводить поруч з українськими термінами, назвами методів їх англійські (оригінальні) відповідники. Зауважень до тексту роботи мало. Разом з тим є описки та властива для англійської мови структура речень, що цілком зрозуміло, автор правдоподібно перекладав з англійської свої опубліковані роботи. Викладені зауваження не зачіпають висновків роботи.

На дисертацію та автореферат надійшло 7 відгуків:

*1. Відгук за підписом співробітників кафедри неорганічної та фізичної хімії Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки: Лауреата Державної премії України з науки і техніки, заслуженого діяча науки і техніки України, завідувача кафедри, доктора хімічних наук, професора, **Олексеюка І.Д.** та доцента кафедри, кандидата хімічних наук, доцента, **Янчука О.М.***

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. Щодо назви: робота має дуже претензійну назву «Механізм реакцій ... » і присвячується з'ясуванню механізмів реакцій розкладу-ресинтезу борогідридів магнію і літію та їх композитів. Це передбачає встановлення послідовності елементарних стадій відповідного оборотного процесу. В авторефераті ж власне механізмам не приділено належної уваги – переважно вказані сумарні хімічні рівняння. Може краще було б використати слово «особливості» замість «механізм».
2. У висновку б автор стверджує, що деякі з досліджуваних ним композитів наближаються до сформульованих Департаментом енергетики США вимог щодо водень-акумулюючих матеріалів для паливних елементів. Відносно водень-сорбційної ємності можна погодитися, однак щодо температурних вимог – є перевищення понад 180 К. Чи досліджувалися розклад-ресинтез композитів в температурному інтервалі 373-473 К?
3. У записі УДК, окрім індексів для борогідриду, механізму реакцій і дисперсності треба було б додати індекси для розкладу, синтезу, магнію та літію. Індекса 544.971.6 немає в УДК.

2. Відгук за підписом співробітників кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»: наукового керівника кафедри, декана хіміко-технологічного факультету, заслуженого діяча науки і техніки України, доктора технічних наук, професора,

Астреліна І.М., та доцентів кафедри, кандидатів хімічних наук Донцової Т.А. та Іваненка І.М.

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. Великий сумнів викликає дійсна наукова новизна одного з пунктів, а саме «проведено інфільтрацію Магній борогідриду у мезопористі оксиди Кремнію та Титану методом просочування з розчину, ..» (с. 4), оскільки метод імпрегнування поруватих носіїв вже давно і широко використовується.
2. З автореферату не зовсім зрозуміло, який саме процес дисертант називає «нанориштуванням», що був використаний при дослідженні впливу введення борогідриду в матрицю (с. 3).
3. В авторефераті не представлені характеристики поруватої структури «мезопоруватих оксидів SiO_2 та TiO_2 », які були вибрані дисертантом як матриця для введення $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ (с. 8). Також не обгрунтовано вибір анатазної модифікації TiO_2 (с. 9).
4. Що означає «фракція десорбованого водню» на осі ординат (рис. 4, с. 13)? Які одиниці її вимірювання.
5. Можливість утворення металічного магнію при розкладанні подвійного композиту $2\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ за низьких значень $p(\text{H}_2)$ і високих значень T експериментально підтверджена (in situ XRD) стійке ж утворення аморфного бору (за реакцією 7) при рідкому стані сполуки LiBH_4 термодинамічного підтвердження не знаходить. Вочевидь, форма його знаходження за даної температури MgB_2 .

3. Відгук за підписом співробітників кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету «Львівська політехніка»: завідувача кафедри, доктора хімічних наук, доцента, Шаповала П.Й. та професора кафедри, доктора хімічних наук, професора Ятчишина Й.Й.

Відгук позитивний з таким зауваженнями:

1. З наведених значень водень-сорбційної ємності синтезованих композитів не зрозуміла їх перевага відносно відповідних характеристик початкових речовин. Варто вказати значення гравіметричної водень-сорбційної ємності матеріалів до введення використаних добавок.
2. Автором на стор. 5 вказано, що гравіметрична водень-сорбційна ємність (ГВСС) композиту $2\text{LiH-MgB}_2\text{-TiO}_2$ «наближаються до вимог сформованих Департаментом енергетики США в плані величини водень-сорбційної ємності (8,1 мас.% H_2) та оборотності процесу ($\geq 90\%$).» Виникає запитання: чи

регламентується величина ГВСЄ нормативними документами в Україні чи у країнах Європейського союзу? Якщо так, то чому не вказано відповідних посилань?

3. На стор. 5 вказано: «що важливу роль відіграє наявність у складі композиту інертного компонента, ізоструктурного бориду/борогідриду металу для розкладу-ресинтезу, відповідно... знижуючи тим самим E_A процесу та покращуючи його оборотність.» Яким буде вплив інертного компонента на ГВСЄ композиту?
4. Перелічені умовні скорочення термінів без наведення повних назв методів таких як TPD- і MS-вимірювання (стор.9) XAS (стор.11), ВАР для ПЕ (стор.18) та ін.
5. Чи можна на основі значень $[\Delta_d H^\circ(\text{MgH}_2) + \Delta_d H^\circ(\text{LiBH}_4)]$ стверджувати про відсутність впливу наноріштування на термодинаміку реакції (2) стор. 12?
6. У роботі наявні термінологічні проблеми. Автор в описі третього розділу на с.11 застосовує «тетраедричне» і «октаедричне», правильно – «тетраедричне» і «октаедричне».
7. Не коректно вжито твердження стор.24 «термодинамічних стабільних двох останніх сполук...» Що автор мав на увазі: сполуки і термодинамічні і стабільні чи термодинамічно стабільні?
8. Автором при подачі числових значень як десятковий розділовий знак у тексті автореферату використовується і «десятькова кома», і «десятькова крапка» стор. 4 ($2\text{LiH-MgB}_2-0.1\text{Ti}_{\text{доб}}$).
9. В тексті автореферату є ряд пунктуаційних, стилістичних, та орфографічних помилок (розділові знаки, перенос та розрив наукового ступеня і вченого звання, перенос на інший рядок одиниць вимірювання, кальковий переклад і т.д.).

*4. Відгук за підписом співробітників кафедри фізичної хімії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»: завідувача кафедри, доктора хімічних наук, професора, **Веліченка О.Б.** та професора кафедри, доктора хімічних наук, професора, **Лук'яненка Т.В.***

Відгук позитивний з таким зауваженням:

В якості недоліка слід вказати на відсутність кінетичних параметрів реакцій, що наведені у таблицях 3 і 4. Обговорювати механізм без наявності кінетичних параметрів хоча б для лімітуючих стадій доволі проблематично. Можливо, ці дані відсутні тільки у авторефераті і наявні в дисертації.

*5. Відгук за підписом завідувача відділу хімії твердого тіла Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, доктора хімічних наук, професора, академіка НАН України **Білоуса А. Г.***

Відгук позитивний з таким зауваженням:

По роботі можна зробити зауваження-побажання, а саме: необхідно було отримати патенти на деякі із результатів, зокрема, на деякі композити, які характеризуються високим рівнем властивостей.

6. Відгук за підписом професора кафедри спеціальної хімії та хімічної технології Національного університету цивільного захисту України, доктора хімічних наук, професора, Калугіна В.Д.

Відгук позитивний без зауважень.

7. Відгук за підписом завідувача відділу електрохімії та фотоелектрохімії неметалічних систем Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, доктора хімічних наук, професора, член-кореспондента НАН України Колбасова Г.Я.

Відгук позитивний без зауважень.

У дискусії взяли участь члени спеціалізованої вченої ради:

1. Гладишевський Р.Є., професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Тема дисертаційної роботи здалася трохи приземистою, адже в дійсності ця робота напрямлена не тільки на реакції розкладу, але й на створення акумуляторів водню. Мені здається, що після цієї реакції окремі положення, які стосуються нанохімії, наноматеріалів, стають реальністю. Безумовно, самі матеріали є оригінальні з хімічної точки зору, тому що навіть дисертаційне дослідження на науковий ступінь кандидата наук Івана Володимировича було цікавим. Це матеріали, які містять кисень і ми в той час так само скептично відносилися, що невже гідроген-сорбційні матеріали можуть містити кисень. Але і в цьому випадку показано, що є свої і позитиви. Так само і тут борогідриди, як гідроген-сорбційні матеріали, з певної точки зору викликають певні застереження, що є відповідна сильна взаємодія і циклювати такі матеріали видається не так легко. Але саме ця робота і так само дослідження у цій галузі показують, що це є перспективні матеріали. В першу чергу це є так само і легкі матеріали, безпечні матеріали, які можуть мати практичне застосування. Безумовно, був би цікавим розділ присвячений структурним дослідженням, але це як побажання. Стосовно термінології, можливо тут потрібно вдосконалювати. Напевно, цього можна було б позбутися, якщо принаймі одна стаття була б написана українською мовою. Є дуже гарні публікації, серед яких є одна в українському журналі, але все одно англійською мовою.

2. Яремко З.М., професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

У мене є таке відчуття що з того багатого експериментального матеріалу ще не все витягнуто. Там ще є інші закономірності, які можна використати. Я не пам'ятаю такого засідання спеціалізованої вченої ради, де би так активно велася дискусія про термінологію. Це напевно перше засідання, де ми так активно обговорюємо термінологію. Опосередковано така дискусія говорить про те, що там є нові результати і новизна тих результатів не викликає сумніву. Звичайно, це, напевно, викликано тим, що робота не писалася українською мовою, а вона перекладалася, і тому маємо такий момент.

3. Завалій І.Ю., професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Щодо критичних зауважень, то я їх уже в якійсь мірі засвітив. Така робота може не зовсім відповідає назві роботи про механізми сорбції-десорбції і.т.д. Очевидно, що це ближче до визначення особливостей реакції розкладу, а не її механізму, тому, що механізм передбачає дуже детальне розуміння того, що відбувається з тими продуктами в тих чи інших умовах. Тут є настільки складні об'єкти, що ми говорити про детальний покроковий механізм говорити не можемо. Друге зауваження це все-таки, не ставлячи під сумнів дуже високу актуальність роботи, є питання про використання на практиці, а чи дійсно це так. Аналізуючи публікації по металогідридних матеріалах буквально недавно я побачив, що кількість публікацій по комплексних гідрідах різко падає і знову зростає кількість публікацій по гідриду магнію, який є дуже простим об'єктом, правда до нього теж додають різного роду нанододатки та каталітичні додатки. Але чому це відбувається? По-перше, це циклічна стабільність цих матеріалів, і додатково Іван Володимирович сказав, що ніби такі матеріали якась фірма використовує і запатентувала і його чомусь не включили і.т.д. Це покрито туманом. Може, хтось там і зробив демонстраційний акумулятор водню, але говорити про дуже великі перспективи використання комплексних гідрідів, очевидно, не можна. Крім того, є стабільні борани диборани, які Іван Володимирович і показував, що вони постійно є, тому це з точки зору безпеки є не зовсім підходящий матеріал. Об'єкт настільки складний, і настільки мало ми про нього знаємо, що все може бути в майбутньому. І очевидно, не потрібно відкидати того, що будуть акумулятори водню з комплексними гідрідами.

4. Аксіментьєва О.І., професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; без зауважень.

5. Лакиза С.М., доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

Автор вніс значне збурення, ввівши ці два терміни: «нанообмеження» і «нанориштування». Мені здається, що він мав би бути першим, хто це використав у нашій науковій термінології. Хочу підкреслити, що «нанориштування» це є об'єкт, який забезпечує процес «нанообмеження». Але я дозволю собі від усіх виступаючих додати те, що мені не подобається в роботі. В роботі мені не подобаються висновки. Висновки у авторефераті чи дисертації, і ті що прозвучали у доповіді це дві великі різниці. Не пристойно писати так багато висновків, тобто десять, до докторської дисертації. Мені здається, що висновки мали б бути більш вагомими, на більш високому рівні узагальнення, а не такі розширені. Є граматичні і смислові помилки, і побажання бути точним з термінологією. Ось наприклад, автореферат стор. 4, там де новизна «...для розкладу магній борогідриду проведено систематизований пошук каталізаторів серед сполук перехідних металів (Ni, Co, Ti)». Це не точний вираз, адже перехідних металів є значно більше. Значить або зняти дужки і назвати Ni, Co, Ti перехідними металами, або переформатувати це речення. І наступне уточнення вже з дисертації «...гідрування потрійних композитів». У такому випадку повинно бути «...гідрування тернарних композитів». Це мої зауваження, з якими можна не погоджуватися.

6. Макота О.І., доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; без зауважень.

7. Обушак М.Д., професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; без зауважень.

При проведенні таємного голосування виявилось, що із 12 членів спеціалізованої вченої ради, які взяли участь в голосуванні (із них 6 докторів наук за профілем дисертації), проголосували:

“За” – 12 членів ради,

“Проти” – 0 членів ради,

Недійсних бюлетенів – немає.

ВИСНОВОК

спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка про дисертаційну роботу Салдана Івана Володимировича «Механізм реакцій розкладу нанокмпозитів на основі борогідридів магнію та літію», подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Дисертаційна робота Салдана Івана Володимировича скерована на становлення механізму реакцій розкладу борогідридів Магнію та Літію та їх нанокмпозитів, що є надзвичайно важливим для контрольованого синтезу таких матеріалів і формування на їхній основі наноструктурованих систем. Сьогодні активним є пошук нових борогідридів металів, термодинамічні властивості яких можуть відповідати основним критеріям матеріалів для зберігання водню у паливних елементах. Оборотноість реакції розкладу борогідридів лужних і лужноземельних металів, чи їх реакційних гідридних композитів залишається невирішеною проблемою, оскільки проміжні продукти реакції є досить термодинамічно стабільними. Метод інфільтрації борогідридів у нанорозмірні каркаси започатковує новий підхід до керування механізмом реакції розкладу нанорозмірних борогідридів і може стати базовою нанотехнологією для пошуку необхідних властивостей водень-акумулюючих матеріалів. Часткова заміна аніона $(\text{BH}_4)^-$ на аніон галогену, чи можливе заміщення атомів Гідрогену всередині аніона $(\text{BH}_4)^-$, та вплив різних домішок на кінетику та термодинаміку процесу розкладу вивчено недостатньо і потребує детального аналізу з використанням сучасного обладнання. Тому фізико-хімічні дослідження у цьому науковому напрямку залишаються актуальними і з фундаментальної, і прикладної точки зору. Дисертаційна робота Салдана І. В. має дві актуальні складові – фундаментальну та прикладну. Дисертація присвячена встановленню механізму перебігу хімічних реакцій, що є однією з важливих проблем фізичної хімії, а також на практиці демонструє сучасні фізико-хімічні методи та різні експериментальні підходи для пошуку ефективних водень-акумулюючих матеріалів.

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у рамках двох держбюджетних фундаментальних тем, які виконано відповідно до пріоритетного напрямку «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» та тематичного напрямку «Найважливіші

фундаментальні проблеми хімії та розвитку хімічних технологій», та входили до тематичних планів науково-дослідних робіт Львівського національного університету імені Івана Франка, а саме: “Електрокаталітичні властивості паладій-поліанілінових нанокompозитів у реакціях окиснення аліфатичних C_1-C_2 спиртів та деяких їх похідних” (2013-2015 рр., № державної реєстрації 0113U003055) та “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями” (2017-2019 рр., № державної реєстрації 0117U001235), в яких дисертант брав безпосередню участь як відповідальний виконавець. Окрім того, частина експериментальних результатів отримана під час закордонних стажувань впродовж 2006-2018 років.

Основні наукові результати, які здобувач одержав особисто:

- вперше запропоновано принципово новий підхід щодо створення водень-акумулюючих матеріалів на основі борогідридів, який полягає у формуванні наноструктурованих композитів на основі борогідридів, введених у полімерний чи твердотільний мезопористий каркас (нанориштування), і показано, що у таких системах завдяки ефекту нанообмеження суттєво змінюються швидкість та термодинаміка розкладу борогідридів, зростає ефективність та оборотність процесу;
- вперше обґрунтовано проведення інфільтрації Магній борогідриду у мезопористі оксиди Кремнію та Титану методом просочування з розчину, що забезпечило покращення оборотності реакції: “розклад–ресинтез”;
- здійснено синтез просторово обмеженого нанокompозиту на основі реакційного гідридного композиту $2LiBH_4-MgH_2$ шляхом інфільтрації його розплаву у резорцин-формальдегідний та резорцин-фурфурольний аерогелі, який демонстрував на практиці пришвидшення реакції розкладу у два рази;
- проведено систематизований пошук каталізаторів для розкладу Магній борогідриду серед сполук таких перехідних металів як нікель, кобальт, титан і показано, що за використання добавок на основі Нікелю та Кобальту розклад-ресинтез $Mg(BH_4)_2$ супроводжується утворенням нової сполуки з локальною хімічною структурою, подібною до Ni_3B та Co_2B , відповідно. Ефективність TiO_2 як каталізатора показана як для композиту $Mg(BH_4)_2-TiO_2$, так і $2LiH-MgB_2-TiO_2$. Повністю оборотний процес розкладу зафіксовано у випадку композитів $2LiH-MgB_2-0.1Ti_{доб}$, при цьому значення гравіметричної водень-сорбційної ємності знаходилось в інтервалі 7,4–8,1 мас.% H_2 ;
- досліджено реакцію розкладу-ресинтезу композитів $LiF-MgB_2$ та KBH_4-KBF_4 з різним співвідношенням компонентів і встановлено, що надлишок MgB_2 пришвидшує поглинання водню та покращує оборотність реакції, хоча значення гравіметричної водень-сорбційної ємності не перевищує 5 мас.% H_2 . Виявлено,

що термічний розклад приготовленого композиту $3\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$ відбувається за температур на ≈ 50 та 160 К нижчих порівняно з індивідуальними KBF_4 та KBH_4 , відповідно;

- за допомогою сучасних експериментальних методів дослідження ідентифіковано комплексні сполуки $\text{LiBH}_{4-x}\text{F}_x$ і $\text{KBH}_{4-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 4$) як інтермедіати розкладу-ресинтезу реакційних гідридних композитів на основі борогідридів Літію та Калію;
- проведено аналіз продуктів реакції гідрування потрійних композитів загального складу MH--MF--MgB_2 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ca}$) і запропоновано, що гідрування потрійного композиту LiH--LiF--MgB_2 можна розглядати як накладання окремих процесів поглинання водню подвійними композитами 2LiH--MgB_2 і 2LiF--MgB_2 . Для потрійного композиту LiH--LiF--MgB_2 поглинання-виділення газоподібного водню відповідає повністю оборотній реакції гідрування-розкладу, а значення гравіметричної водень-сорбційної ємності становить $6,7\text{--}7,0$ мас.% H_2 . Показано, що основними продуктами гідрування для потрійних композитів на основі сполук Натрію є кристалічні сполуки NaBH_4 і NaMgH_2F , тоді як для композитів на основі сполук Кальцію – $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, MgH_2 та $\text{Ca}_4\text{Mg}_3\text{H}_{14}$.

Оцінка достовірності і новизни результатів дисертаційної роботи.

Отримані в роботі результати характеризуються достатньою відтворюваністю і є взаємодоповнюючими. Використання комплексу сучасних фізичних та фізико-хімічних методів, кваліфікована їх інтерпретація дають підстави стверджувати про обґрунтованість і достовірність основних положень і висновків, представлених в дисертації. Всі отримані результати є новими і не повторюють відомі дослідження. Участь дисертанта на всіх етапах дослідження є домінуючою як в ідейному, так і в експериментальному плані. Висновки, які сформульовані в дисертації, є науково обґрунтованими.

Наукова новизна роботи полягає у принципово новому підході до формування водень-генеруючих матеріалів на основі борогідридів, а саме – створенні наноструктурованих композитів, у яких завдяки ефекту нанообмеження можуть виникати нові можливості, які змінюють кінетику і термодинаміку процесів розкладу борогідридів, роблячи їх ефективнішими і оборотними. Результати дисертаційної роботи є достатньо переконливими про те, що подальші успішні дослідження щодо збільшення швидкості розкладу та послаблення термодинамічної стабільності $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ та LiBH_4 чи їх композитів можуть привести до створення на їх основі ефективних водень-акумуляуючих матеріалів для паливних елементів.

Результати дисертаційної роботи відображено у 49 наукових роботах: 24 статті у виданнях зі списку ISI, 1 стаття у вітчизняному науковому журналі, та 24 тези

доповідей на міжнародних та українських конференціях. За результатами перевірки на схожість тексту дисертації програмою UNICHECK фірми ТОВ «Антиплагіат» встановлено, що запозичень використання наукових результатів і матеріалів інших авторів без належного посилання на першоджерело не виявлено.

Теоретичне і практичне значення роботи та рекомендації щодо використання.

Практичне значення дисертації полягає у створенні наукових засад отримання реакційних гідридних нанокompatитів на основі борогідридів магнію та літію, які можуть використовуватись іншими дослідниками і технологами для розробки нових нанотехнологічних процесів отримання наноматеріалів для ефективного і оборотного генерування водню. Розроблено методи інфільтрації борогідридів магнію та літію чи реакційних композитів на їх основі у нанокаркаси і вивчено вплив такої нанотехнології на механізм та термодинаміку процесу їх розкладу. Вивчено поведінку використаних домішок під час реакції розкладу борогідридів магнію та літію. Запропоновані нові методи приготування реакційних гідридних композитів можуть бути основою для цілеспрямованого пошуку ефективних водень-акумулюючих матеріалів для паливних елементів. Розроблено методи синтезу борогідридофторидів літію і калію та апробовано сучасні експериментальні методи дослідження для ідентифікації комплексних сполук $\text{LiBH}_{4-x}\text{F}_x$ і $\text{KBH}_{4-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 4$). Визначення локальної хімічної структури для борогідридофторидів літію і калію внесли вагомий вклад у розвиток уявлень про залежність хімічного складу від термодинамічних властивостей комплексних гідридів.

З результатами дисертаційної роботи доцільно ознайомити спеціалістів Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, Інституту хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України (всі м. Київ), а також Фізико-хімічного інституту ім. О. В. Богатського НАН України (м. Одеса) та Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України (м. Львів).

Дані про фізико-хімічні властивості борогідридів магнію та літію, чи реакційних композитів на їх основі можуть бути рекомендовані як довідковий матеріал для спеціалістів у галузі фізичної хімії та гідридного матеріалознавства, а результати дослідження поведінки домішок при оборотній реакції розкладу борогідридів можуть служити довідковим матеріалом у фізиці і хімії поверхні.

Дисертаційна робота **Салдана Івана Володимировича** на тему **“Механізм реакцій розкладу нанокompatитів на основі борогідридів магнію та літію”** є завершеним в межах поставлених завдань науковим дослідженням, яке за своїм

обсягом, актуальністю, рівнем наукової новизни і практичної цінності безумовно є докторською дисертацією високого рівня. В роботі отримано нові наукові результати, які в сукупності вирішують проблему встановлення хімічних і фізико-хімічних закономірностей перебігу реакцій розкладу борогідридів магнію і літію в наноструктурованих системах, що має істотне значення для фізичної хімії, а також суміжних галузей – неорганічної хімії, нанохімії, хімічної енергетики, матеріалознавства.

За об'єктом дослідження і методами вирішення поставлених завдань **робота відповідає паспорту спеціальності 02.00.04 – фізична хімія.**

За формальними ознаками, кількістю і рівнем публікацій, апробацією на наукових конференціях дисертаційна робота відповідає п. 9, 10, 12 “Порядку присудження наукових ступенів” затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року 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, що ставляться до докторських дисертацій, а її автор, **Салдан Іван Володимирович** заслуговує присудженням наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Головуючий на засіданні,
голова спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10,
д.х.н., професор

Каличак Я.М.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10
д.х.н., професор

Яремко З.М.

М.П.

“ _____ ” _____ 2019 р.

Підписи професора Каличак Я.М. та професора Яремка З.М. засвідчую.

Вчений секретар Львівського національного
університету імені Івана Франка, доцент

Грабовецька О.С.

Атестаційна справа зареєстрована у МОН України під № _____

Затверджено рішення спеціалізованої вченої ради про присудження наукового ступеня доктора хімічних наук рішенням атестаційної колегії Міністерства освіти і науки України від “ _____ ” _____ 2019 року № _____

Видано диплом _____
(серія, номер)

Начальник відділу _____
(прізвище, ініціали)