

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

САЛДАН ІВАН ВОЛОДИМИРОВИЧ

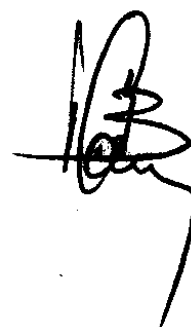
УДК 546.271+544.43+544.77.023.5+544.971.6

**МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЙ РОЗКЛАДУ НАНОКОМПОЗИТІВ
НА ОСНОВІ БОРОГІДРИДІВ МАГНІЮ ТА ЛІТІЮ**

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук



Львів – 2018

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка МОН України

Науковий консультант: доктор хімічних наук, професор
Решетняк Олександр Володимирович
Львівський національний університет імені Івана Франка
МОН України
завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук,
Колотілов Сергій Володимирович
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського
НАН України, м.Київ
завідувач відділу пористих речовин і матеріалів

доктор хімічних наук, професор
Іщенко Олена Вікторівна
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
МОН України
професор кафедри фізичної хімії


доктор хімічних наук, професор
Опейда Йосип Олексійович
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка
НАН України, м. Львів
головний науковий співробітник
відділення фізико-хімії горючих копалин

Захист відбудеться “ ___ ” _____ 2019 р. о ___ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, аудиторія №2.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розіслано “ ___ ” _____ 2019 р

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради
доктор хімічних наук, професор

 Яремко З.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Хімія комплексних сполук – борогідридів (або тетрагідроборатів) металів завжди демонструвала великий інтерес до електронної структури і зв'язків між атомами металів та борогідридними лігандами, оскільки ці сполуки досі знаходять все нові застосування. Активне дослідження таких неорганічних комплексів почалося з борогідридів перехідних металів, коли їх синтез і практичне застосування в каталізі (в основному для реакцій полімеризації) було вимогою часу. Проте, протягом двох останніх десятиліть борогідриди металів привертають до себе все більшу увагу як водень-акумуляуючі матеріали.

Для того, щоб задовільняти основні економічні та технологічні критерії щодо таких матеріалів, ентальпія реакції розкладу борогідриду чи композиту на його основі повинна бути у межах 25-35 кДж/моль H_2 , а вміст водню – не менше 9 мас.% H_2 . До того ж оборотність процесу швидкого розкладу-ресинтезу має досягати близько 90 % і залишатись незмінним протягом 500 циклів. Проте досі зазначені характеристики в комплексі не досягнуто, тому пошук наукових підходів для надання борогідридам металів та їх композитам властивостей, які відповідають вимогам водень-акумуляуючих матеріалів для паливних елементів, є актуальним прикладним завданням, яке потребує швидкого вирішення.

Одним з шляхів досягнення цієї мети є застосування так званих реакційних гідридних композитів (РГК), які окрім борогідридів містять гідриди металів. Проте для більшості таких композитів механізми їхнього розкладу-ресинтезу досі залишаються нез'ясованими. Більше того, не встановлено вплив часткової заміни комплексного аніона $[BH_4]^-$ на аніон галогену, склад композиту та нанорозмірність компонентів. Поведінка спеціальних добавок незрозуміла не тільки щодо механізму розкладу-ресинтезу, але й на кінетики та термодинаміки процесу розкладу-ресинтезу. Це є надзвичайно важливим для контрольованого синтезу таких матеріалів із заданими властивостями і формування на їх основі наноструктурованих систем. Тому дослідження в цій області є актуальним з точки зору також фундаментальної науки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. В дисертаційній роботі представлені результати досліджень, проведені автором за час його роботи на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у рамках двох держбюджетних фундаментальних тем, які виконувалися відповідно до пріоритетного, відповідно до Закону України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» (до 2020 року), напряму “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 пріоритетного, згідно з Постановою Кабінету міністрів України «Про затвердження переліку пріоритетних тематичних напрямів наукових досліджень і науково-технічних розробок на період до 2020 року», тематичного

напряму «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 C1–C2 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 була отримана під час закордонних стажувань та виконання індивідуальних грантів, наданих докторанту:

- “Мікроструктура та водень-сорбційні властивості сполук $Ti_4Ni_2(C,N,O)_x$ ($0 \leq x \leq 1$)” (2006-2007 рр., Німецький фонд служби академічних обмінів (DAAD), № реєстрації A/06/09468), кафедра фізичної хімії, факультет хімії та біохімії Університету міста Бохум, Німеччина;
- “Хімічні та фізичні властивості цементів на основі неорганічних солей Магнію” (2008-2009 рр., Фонд університетів США), Дослідницький центр вивчення речовини в екстремальних умовах, факультет машинобудування та матеріалів Міжнародного університету Флориди, м. Маямі, США;
- “Флуорзаміщені високоемнісні гідриди для зберігання водню при низьких робочих температурах” (2010 р., Європейський фонд 7-ї рамкової програми (EU 7FP), № реєстрації 226943-2) та “Комплексні реакції у твердому тілі для енергоефективного зберігання водню” (2009 р., програмна мережа імені Марії Кюрі по підготовці наукових кадрів (MRTN), № реєстрації 2006-035366), відділ нанотехнологій Центру ім. Гельмгольца місто Гестхахт (HZG), Німеччина;
- науково-дослідною радою Норвегії в рамках програм FRIENERGI (2012 р., № реєстрації 197756/F20) та NANOMAT (2011 р., № реєстрації 182040/S10), відділ фізики Інституту енергетичних технологій (IFE), м. Шеллер, Норвегія;
- “Наноструктури на основі Карбону для іноваційних водень-зберігаючих систем” (2015 р., Італійський фонд Fondazione Cariplo, № реєстрації 2013-0592), кафедра фізичної хімії, хімічний факультет Університету міста Павія, Італія;
- “Метало-органічні сполуки: синтез і застосування як матеріали для зберігання водню” (2016 р., фонд Шведського Інституту, № реєстрації 00057/2015), відділ хімії та біотехнології, Біоцентр Шведського університету аграрних наук (SLU), м. Уппсала, Швеція;
- “Експериментальні підходи для синтезу наночастинок і тонких плівок Магній борогідриду ” (2017 р., німецький фонд служби академічних обмінів (DAAD), № реєстрації 91651940), кафедра фізики матеріалів, Інститут матеріалознавства Університету міста Штутгарт, Німеччина;

- “Реакційні гідридні композити для енергозберігаючих систем” (2018-2019 рр., фонд Шведського Інституту, № реєстрації 23891/2017), хімічний факультет, відділ гідридного матеріалознавства, Університету міста Уппсала, Швеція.

Мета і завдання дослідження.

Мета роботи – з’ясувати механізми та головні закономірності реакцій оборотного розкладу-ресинтезу борогідридів Магнію та Літію та деяких реакційних гідридних композитів на їхній основі зі швидким виділенням-поглинанням газоподібного водню; оцінити придатність та ефективність використання принципу нанообмеження та вплив добавок бінарних сполук Нікелю, Кобальту та Титану для створення нових водень-акумуляуючих матеріалів, які б характеризувалися повною оборотністю процесу розкладу-ресинтезу.

Досягнення поставленої мети передбачало розв’язання наступних завдань:

- з’ясувати механізми розкладу та ресинтезу досліджених реакційних гідридних композитів на основі борогідридів Магнію та Літію;
- дослідити вплив введення $Mg(BH_4)_2$ у нанориштування мезопористих оксидів SiO_2 і TiO_2 на оборотність його розкладу-ресинтезу;
- провести систематичний пошук ефективних добавок серед бінарних сполук Нікелю, Кобальту та оксидів деяких перехідних металів, які забезпечили б швидкий розклад-ресинтез $Mg(BH_4)_2$;
- дослідити особливості розкладу-ресинтезу реакційного гідридного композиту $LiBH_4-MgH_2$ введеного в інертні вуглецеві нанориштування шляхом інфільтрації розплаву; протестувати бінарні добавки на основі сполук Титану як можливі каталізатори процесу композиту $LiBH_4-MgH_2$;
- перевірити можливість часткового заміщення атомів Гідрогену на Флуор в аніоні $[BH_4]^-$ та підтвердити даний ефект сучасними фізико-хімічними методами; дослідити механізм та кінетику розкладу синтезованих борогідридофторидів Літію та Калію;
- синтезувати потрібні композити $MH-MF-MgB_2$ ($M = Li, Na, Ca$) та дослідити особливості їх взаємодії з газоподібним воднем.

Об’єкт дослідження – процеси термічного розкладу-ресинтезу борогідридів Магнію та Літію, а також реакційних композитів на їх основі.

Предмет дослідження – механізми розкладу реакційних гідридних композитів на основі борогідридів Магнію та Літію і вплив їх інфільтрації у нанориштування та введення добавок на кінетику та термодинаміку процесу.

Методи дослідження: синтез композитів методом механічного помолу та інфільтрація у нанопористу матрицю з розчину чи розплаву; скануюча електронна мікроскопія для аналізу морфології матеріалу; термогравіметрія та диференційна скануюча калориметрія для дослідження втрати маси і теплових ефектів на кожній стадії розкладу; метод програмованої термодесорбції для дослідження виділення водню та стабільності борогідридів; волюметричний

метод оцінки виділеного та поглинутого водню; X-променеви́й фазовий аналіз для ідентифікації кристалічних сполук; ядерний магнітний резонанс для вивчення складу аморфних поліборанових сполук; спектроскопія комбінаційного розсіювання світла та інфрачервона спектроскопія для вивчення продуктів оборотної реакції розкладу; мас-спектроскопія для аналізу газоподібних продуктів розкладу; X-променева абсорбційна спектроскопія для аналізу складу добавок.

Наукова новизна одержаних результатів. В роботі вперше:

- запропоновано принципово новий підхід щодо створення водень-акумулюючих матеріалів на основі борогідридів, який полягає у формуванні наноструктурованих композитів на основі борогідридів шляхом введення їх у полімерний чи твердотільний мезопористий каркас (нанориштування). Показано, що у таких системах завдяки ефекту нанообмеження суттєво збільшується швидкість розкладу борогідридів та зростає ефективність і оборотність процесу;
- доведено, що багатостадійному процесу розкладу індивідуального Магній борогідриду передує сублімація, тоді як процес топлення γ -Mg(BH₄)₂ повністю відсутній;
- проведено інфільтрацію Магній борогідриду у мезопористі оксиди Кремнію та Титану методом просочування з розчину, результатом чого є покращення оборотності реакції розклад-ресинтез;
- здійснено синтез просторово обмеженого нанокompозиту на основі реакційного гідридного композиту 2LiBH₄-MgH₂ шляхом інфільтрації його розплаву у резорцин-формальдегідний (АРФО) та резорцин-фурфурольний (АРФУ) аерогелі. Для таких композитів показано пришвидшення їх розкладу у два рази;
- для розкладу Магній борогідриду проведено систематизований пошук каталізаторів серед сполук перехідних металів (Ni, Co, Ti). Показано, що за використання добавок на основі Нікелю (Ni_{доб} = Ni_{нано}, NiCl₂, NiF₂, Ni₃V) та Кобальту (Co_{доб} = CoF₃, Co₂V, CoCl₂, Co₃O₄) розклад-ресинтез Mg(BH₄)₂ супроводжується утворенням нової сполуки з локальною хімічною структурою подібною до Ni₃V та Co₂V, відповідно. Ефективність TiO₂ як каталізатора процесу показано як для композитів Mg(BH₄)₂-TiO₂, так і 2LiH-MgB₂-TiO₂. Повністю оборотний процес розкладу зафіксовано у випадку композитів 2LiH-MgB₂-0.1Ti_{доб} (Ti_{доб} = TiO₂, TiN, TiC), при цьому значення гравіметричної водень-сорбційної ємності знаходилось в інтервалі 7,4–8,1 мас.% H₂;
- досліджено реакцію розкладу-ресинтезу композитів LiF-MgB₂ та KBH₄-KBF₄ з різним співвідношенням компонентів. Встановлено, що надлишок MgB₂ пришвидшує поглинання водню та покращує оборотність реакції, хоча значення гравіметричної водень-сорбційної ємності не перевищує 5 мас.% H₂. Виявлено, що термічний розклад приготовленого композиту 3KBH₄-KBF₄ відбувається за температур на \approx 50 та 160 К нижчих порівняно з індивідуальними KBF₄ та KBH₄, 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 ($\text{M} = \text{Li, Na, Ca}$). 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 6,7–7,0 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 $\text{Ca}_4\text{Mg}_3\text{H}_{14}$.

Практичне значення одержаних результатів. Результати проведених досліджень створюють передумови для практичного використання борогідридів та їх реакційних композитів як водень-акумуляуючих матеріалів для паливних елементів. Зокрема, показано, що композити складу $2\text{LiH-MgB}_2\text{-TiO}_2$ практично наближаються до вимог сформованих Департаментом енергетики США в плані величини водень-сорбційної ємності (8,1 мас.% H_2) та оборотності процесу ($\geq 90\%$). Окрім того, окреслено шляхи подальшого покращення основних експлуатаційних характеристик таких матеріалів. Виявлено, що температура розкладу реакційних гідридних композитів суттєво зменшується при введенні їх у нанокаркас. Як результат, розроблено методи інфільтрації індивідуальних борогідридів металів та їх композитів у нанориштування різної природи (вуглецеві аерогелі, мезопористі оксиди металів, тощо). Окрім того, знайдено ефективні добавки, які суттєво пришвидшують процеси розкладу-ресинтезу борогідридів та їх композитів. Серед найефективніших слід відзначити сполуки Титану (TiO_2 , TiN , TiC), які, завдяки їхній стабільності в умовах реалізації процесу, можна віднести до класичних каталізаторів. Також досліджено вплив композиційного складу на швидкість розкладу-ресинтезу та оборотність процесу. Виявлено, що важливу роль відіграє наявність у складі композиту інертного компонента, ізоструктурного бориду/борогідриду металу для розкладу-ресинтезу, відповідно. В результаті цього гранули такого компонента виступають центрами кристалізації, знижуючи тим самим E_A процесу та покращуючи його оборотність. Ці та інші результати досліджень можуть бути використані при подальших ціленаправлених пошуках ефективних водень-акумуляуючих матеріалів та розробці на їх основі високотехнологічних пристроїв.

В ході досліджень розвинуто методологію досліджень процесів розкладу-ресинтезу борогідридів та їх композитів. Зокрема, розроблено чарунку для *in situ* X-променевих досліджень та методику триканальної (раманівська спектроскопія, X-променева абсорбція та дифракція) реєстрації результатів, які

ефективно використовуються на станціях прискорювачів електронів (Лабораторія HASYLAB, Німеччина; Європейський Центр ESRF, Франція; Лабораторія Мах II, Швеція). Окрім того, дані про фізико-хімічні властивості реакційних гідридних композитів на основі борогідридів Магнію та Літію можуть бути використані як довідковий матеріал для спеціалістів як в галузі фізичної хімії так і суміжних областей як то неорганічна хімія, матеріалознавство та нанохімія, а також використані у навчальних курсах цих дисциплін.

Особистий внесок здобувача. Дисертанту належить основна роль на всіх етапах дослідження, яка полягає у виборі наукового напрямку, постановці завдань, виборі об'єктів та методів дослідження, аналізі літературних даних, виконання експериментальних досліджень, інтерпретації та узагальненні результатів одержаних самостійно, а також разом з іншими дослідниками. Інтерпретацію обговорення, узагальнення результатів та висновків дисертаційної роботи проведено разом з науковим консультантом – д.х.н., професором Решетняком О.В.

Синтез борогідридофторидів проведено спільно з д-ром К. Суарес-Алькантара, а інфільтрація Літій борогідриду чи його реакційних гідридних композитів у нановуглецевих каркаси шляхом розплаву – з д-ром Р. Госалавіт-Утке (Центр Гельмгольца Гестахт, Німеччина). Інфільтрація розчину Магній борогідриду у мезопористий оксид Кремнію виконана при допомозі д-ра М. Руєда та проф. К. Міланезе (Університет міста Павія, Італія). *In situ* XRD дослідження термічного розкладу борогідридів чи їх композитів виконано колективно у наукових групах разом з д-ром К. Пістідда, д-ром У. Бйозенберг, д-ром Ф. Карімі, асп. А. Арендарська (Лабораторія HASYLAB, м. Гамбург, Німеччина); д-ром М. Сьорбі та д-ром М. Гузік (Європейський Центр ESRF, м. Гренобль, Франція); а також з асп. Д. Хаазе (Лабораторія Мах II, м. Лунд, Швеція). Дослідження методами інфрачервоної та раманівської спектроскопії та інтерпретація їх результатів проведено спільно з д-ром О. Заворотинська, д-ром Дж. Вітілло та проф. Дж. Спото (Університет міста Турин, Італія). Результати ЯМР досліджень отримані разом з д-ром Р. Хейн, д-ром Б. Арстад та асп. А. Боугза (науково-дослідний інститут SINTEF, Осло, Норвегія); спільно з д-ром Дж. Скібстед та асп. Л. Руде (Лабораторія iNANO, м. Орхус, Данія); а також д-ром М. Чонг (Університет Гаваї, м. Гонолулу, США). Вимірювання спектрів термодесорбції водню проведено спільно з д-ром С. Хіно та д-ром Т. Хамфрієс (Інститут енергетичних технологій, м. Шеллер, Норвегія). Експерименти X-променевої абсорбції виконано спільно з д-ром Х. Ромалло-Лопез, д-ром Ф. Рекюеджо, д-ром Х. Авіла та д-ром Х. Беллоста фон Кольбе під керівництвом проф. М. Кармен Асенсіо (Лабораторія SOLEIL, м. Сант-Аубін, Франція); спільно з д-ром К. Норен та д-ром С. Карлссон (Лабораторія Мах II, м. Лунд, Швеція); а також д-ром М. Толкієйн (Лабораторія HASYLAB, м. Гамбург, Німеччина). Результати термогравіметрії та скануючої диференційної калориметрії одержані та обговорені спільно з д-ром К. Фроммен і д-ром І. Лламас-Янса (Інститут енергетичних технологій, м. Шеллер, Норвегія); та д-

ром М. Шульце (Університет імені Гельмута Шмідта м. Гамбург, Німеччина). Аналіз прекурсорів та продуктів реакції методом скануючої електронної спектроскопії проведено спільно з Дж. Валмслі (Норвезький університет науки та технології, м. Тронгайм, Норвегія); А. Джірелла (Університет міста Павія, Італія); а також Д. Лайппле (Центр Гельмгольца Гестахт, Німеччина) і д-ром Ж. Піенейро (Інститут енергетичних технологій, м. Шеллер, Норвегія). Кінетичні криві сорбції газоподібного водню отримано особисто дисертантом (Центр Гельмгольца Гестахт, Німеччина) та спільно з д-ром Р. Кампесі (Об'єднаний науковий центр Європейської Комісії, м. Петтен, Нідерланди) та д-ром Дж. Калантзополос (Інститут енергетичних технологій, м. Шеллер, Норвегія).

Обговорення отриманих експериментальних результатів проведено дисертантом разом з науковим консультантом – проф. Решетняком О.В. та керівниками наукових груп і координаторами міжнародних проектів – проф. К. Вюлл та д-ром О. Шека (Університет міста Бохум, Німеччина); проф. М. Дорнгайм, проф. Т. Кляссен, проф. Борманн (Центр Гельмгольца Гестахт, Німеччина); проф. П. Моретто (Об'єднаний науковий центр Європейської Комісії, м. Петтен, Нідерланди); проф. Т. Єнсен (Лабораторія iNANO, м. Орхус, Данія); проф. Б. Гаубак (Інститут енергетичних технологій, м. Шеллер, Норвегія); проф. Г. Ф'еллвок (Університет міста Осло, Норвегія); проф. К. Єнсен (Університет Гаваї, м. Гонолулу, США); проф. М. Барікко (Університет міста Турин, Італія); проф. А. Маріні (Університет міста Павія, Італія); проф. Г. Шмітц (Університет міста Штуттгарт, Німеччина); проф. М. Зайльберг (Університет міста Уппсала, Швеція).

Апробація результатів дисертації. Результати роботи були представлені на XII, XIII, XIV, XV International Symposium “Metal-Hydrogen System. Fundamentals and Applications” (Moscow, Russia, 2010; Kyoto, Japan, 2012; Manchester, UK, 2014; Interlaken, Switzerland, 2016); IV SOLEIL Users' Meeting (Paris, France 2010); E-MRS Fall Meeting on Novel Materials for Alternative Energy Sources: Hydrogen Technology, Fuel Cells and Lithium Batteries; (Warsaw, Poland, 2010); V International symposium Hydrogen & Energy (Stoos, Switzerland, 2011); International Conference: Materials for Hydrogen Storage – Future Perspectives? (Hurtigruten MS Trollfjord, Norway, 2012); XXVII European Crystallographic Meeting (Bergen, Norway, 2012); I, VI International Research and Practice Conference: “Nanotechnology and Nanomaterials” (Bukovel, Ukraine, 2013; Kyiv, Ukraine, 2018); FCH JU projects on hydrogen storage Joint Workshop (Tenerife, Spain, 2013); VII, VIII, IX, X International Symposium “Functional materials and nanotechnologies” (Riga, Latvia, 2014; Vilnius, Lithuania, 2015; Tartu, Estonia, 2017); The Norwegian Synchrotron- and Neutron User Meeting 2015 (Stavanger, Norway, 2015); X International Symposium “Hydrogen & Energy” (Sendai, Japan, 2016); VII International Conference on Hydrogen Technologies (Prague, Czech Republic, 2016); звітній науковій конференції Львівського національного університету імені Івана Франка, (Львів, Україна 2017, 2018); XVI науковій конференції «Львівські хімічні читання» (Львів, Україна 2017); XIV

International Conference on Functional and Nanostructured Materials (Lviv, Ukraine, 2017).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 49 наукових робіт: 24 статті у виданнях зі списку ISI, 1 стаття у вітчизняному науковому журналі та 24 тези доповідей на міжнародних та українських конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, семи розділів, висновків, списку використаної літератури і додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 351 сторінку, у тому числі основний текст – 292 сторінки. Робота містить 16 таблиць, 140 рисунків і 3 додатки. Список використаної літератури нараховує 404 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

У **першому розділі** подано огляд літератури за темою дисертаційної роботи. Основну увагу приділено фізико-хімічним властивостям борогідридів Магнію та Літію, зокрема їх термічній стабільності, агрегатному стану та поліморфним модифікаціям. Узагальнено дані щодо їх розкладу та синтезу; а також деякі підходи при розробці нанокомпозитів на їх основі. Описано термодинамічні властивості борогідридів металів та їх реакційних гідридних композитів, а також вплив часткового заміщення металу та заміщення атомів Гідрогену всередині аніона $[\text{BH}_4]^-$ на швидкість розкладу-ресинтезу.

У **другому розділі** систематизовано всі експериментальні підходи, які були використані для одержання результатів дисертаційної роботи. Зокрема, описано методики приготування композитів та синтез хімічних сполук, фізико-хімічні методи дослідження і принцип вимірювань, обробка масиву експериментальних даних та алгоритм розрахунків. Дано характеристику використаних матеріалів та реактивів, апаратури X-променевого методу аналізу, методів молекулярної спектроскопії та термічного аналізу. Окремо наведено алгоритм проведення розрахунків, а саме визначення ентальпії та енергії активації розкладу гідридів, розрахунок кількості сорбованого водню та середнього розміру пор.

У **третьому розділі** розглянуто результати введення $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ у мезопористі оксиди SiO_2 і TiO_2 як спосіб нанообмеження. Проведено пошук каталізаторів розкладу-ресинтезу нанокомпозитів Магній борогідриду на прикладах бінарних сполук Нікелю, Кобальту та оксидів деяких перехідних металів.

Експериментально доведено, що багатостадійний процес термічного розкладу Магній борогідриду в температурному інтервалі 303-768 К супроводжується інтенсивним виділення газів без попереднього топлення γ -Mg(BH₄)₂. Введений у нанориштування (кремнезем чи анатаз) шляхом інфільтрації з розчину α - і γ -Mg(BH₄)₂ вивчали щодо його розкладу-ресинтезу.

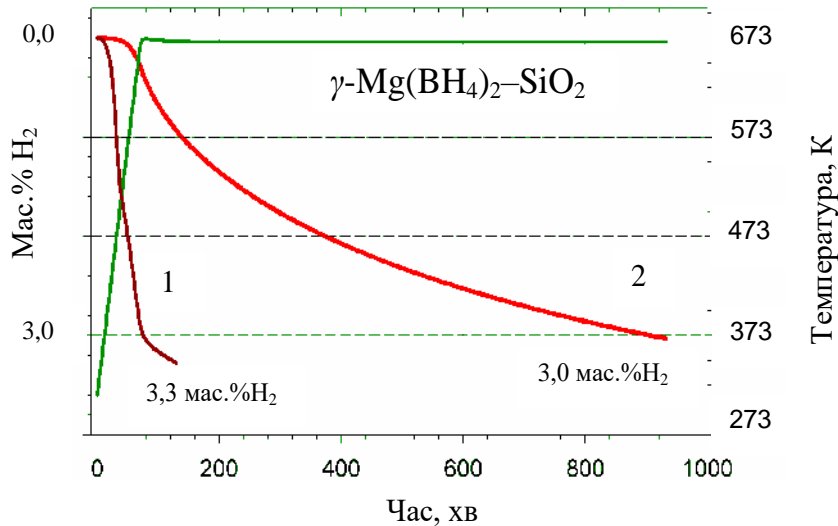


Рис. 1. Кінетичні залежності виділення водню під час першого (1) та другого (2) циклів розкладу-утворення композиту γ -Mg(BH₄)₂-SiO₂ за $T=673$ К у вакуумі ($\approx 10^{-9}$ МПа) і $P(\text{H}_2)=10$ МПа, відповідно. Експериментальне значення ГВСЄ розраховано відносно загальної маси композиту з мас.сп. SiO₂: γ -Mg(BH₄)₂ = 2:1.

16 год). Однак для композиту γ -Mg(BH₄)₂-SiO₂ вперше було показано можливість оборотності реакції розкладу при $T=673$ К. До того ж, цей експериментальний результат є прикладом досить високого значенням ГВСЄ (≥ 3 мас. % H₂), оскільки у перерахунку на чистий γ -Mg(BH₄)₂ це відповідає значенню ГВСЄ > 9 мас. % H₂.

Розклад композиту α -Mg(BH₄)₂-TiO₂ відбувався в температурному інтервалі 300-600 К, де можна очікувати оборотну реакцію розкладу Магній борогідриду. Використовуючи декороване металічним нікелем нанориштування для α -Mg(BH₄)₂, було отримано результати TPD і MS-вимірювань розкладу композиту α -Mg(BH₄)₂-TiO₂-Ni (рис. 2). Подібно як для чистого α -Mg(BH₄)₂ та композиту α -Mg(BH₄)₂-TiO₂, піки виділення водню при 745 К і 822 К підтверджують наявність Магній борогідриду у вигляді об'ємного порошку і для композиту α -Mg(BH₄)₂-TiO₂-Ni. Однак, в інтервалі 300-650 К спостерігається два максимуми, а саме при 457 і 563 К. Цей факт свідчить, що наявність на поверхні TiO₂ наночастинок Нікелю вносить корективи в кінетику реакції виділення газоподібного водню, в результаті чого процес розкладу α -Mg(BH₄)₂ в порах TiO₂ відбувається двостадійно. Аналіз газової суміші показав, що виділення диборану і чадного газу спостерігається у значно вужчому температурному інтервалі (500-600 К), при цьому кількість утвореного B₂H₆ є

Композит γ -Mg(BH₄)₂-SiO₂ було протестовано щодо оборотної реакції його розкладу (рис. 1). Розклад і утворення інфільтрованого Магній борогідриду проводили за $T=673$ К у вакуумі ($\approx 10^{-9}$ МПа), або у атмосфері водню ($P(\text{H}_2)=10$ МПа), відповідно. Для кривої першої реакції розкладу можна розрізнити дві стадії, які приводять до завершення процесу уже після 2 год., тоді як для кривої другої реакції розкладу розрізнити такі стадії неможливо і швидкість процесу є нижча (більше

значно менша порівняно з СО. Тож, як і у випадку композиту $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-TiO}_2$, можна зробити висновок, що тільки при $T < 500$ К можна очікувати виділення газоподібного водню, а при $T > 500$ К – суміш газів: H_2 , B_2H_6 та СО.

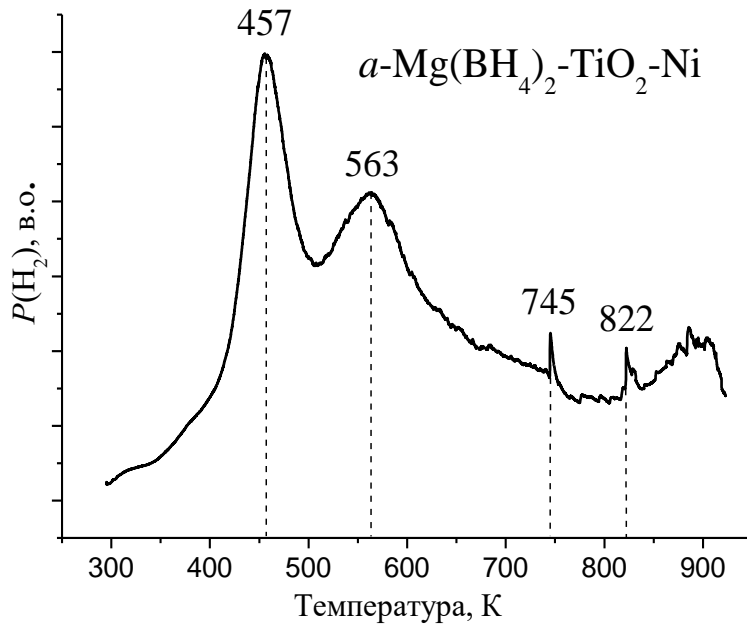


Рис. 2 Спектр температурно програмованої десорбції для $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ введеного у мезопористий TiO_2 попе-редньо декорований наночастинками металічного нікелю шляхом інфільтрації з розчину.

$\text{Ni}_{\text{доб}}$, проте під час ресинтезу спостерігається значне зменшення його кількості. Утворення стійких поліборанів типу $(\text{B}_n\text{H}_n)^{2-}$ ($n=10; 12$) як продуктів розкладу композитів $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-Ni}_{\text{доб}}$ є обмежене, проте повністю уникнути цього не вдається навіть за відносно низьких температур розкладу (табл. 1).

Таблиця 1.

Експериментальні умови розкладу-ресинтезу помеленого чистого $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ та композитів $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-Ni}_{\text{доб}}$ ($\text{Ni}_{\text{доб}} = \text{Ni}_{\text{нано}}, \text{NiCl}_2, \text{NiF}_2, \text{Ni}_3\text{B}$) і $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-Co}_{\text{доб}}$ ($\text{Co}_{\text{доб}} = \text{CoF}_3, \text{Co}_2\text{B}, \text{CoCl}_2, \text{Co}_3\text{O}_4$), а також отримані значення ГВСЄ.

Умови реакції	Добавка								
	–	$\text{Ni}_{\text{нано}}$	NiCl_2	NiF_2	Ni_3B	CoF_3	Co_2B	CoCl_2	Co_3O_4
* T , К	558	529	531	537	493	557	557	561	561
** T , К	556	524	526	535	483	554	555	557	558
* $P(\text{H}_2)$, МПа	0,28	0	0	0	0	0,26	0,27	0,26	0,28
** $P(\text{H}_2)$, МПа	12,5	14	14	10	15,5	11,7	12,0	12,5	12,2
*ГВСЄ, мас.% H_2	4,2	2,7	2,7	6,5	2,7	3,2	3,1	4,4	3,9
**ГВСЄ, мас.% H_2	2,2	1,3	1,2	2,0	1,0	1,9	1,9	1,9	1,6

Примітка: * – значення при розкладі; ** – значення при ресинтезі.

З метою пошуку каталізаторів оборотного розкладу $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ досліджено широку гамму композитів, у яких як добавки використано сполуки Ni , Co та деякі оксиди перехідних металів (табл. 1). Результати ХАС спектроскопії чітко стверджують, що для всіх композитів $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-Ni}_{\text{доб}}$ ($\text{Ni}_{\text{доб}} = \text{Ni}_{\text{нано}}, \text{NiCl}_2, \text{NiF}_2, \text{Ni}_3\text{B}$) після їх розкладу-ресинтезу утворюється нова сполука Нікелю з локальною структурою подібною до аморфного Ni_3B . Результати ^{11}B NMR спектроскопії свідчать, що аніон $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ є основним продуктом розкладу композитів $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-}$

Аніон $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ є єдиним інтермедіатом, вміст якого збільшується після реакції синтезу (табл. 2), що свідчить про те, що досліджені добавки $Ni_{\text{доб}}$ не покращують оборотність розкладу $\gamma\text{-Mg(BH}_4)_2$, а сприяють формуванню небажаного стійкого продукту – $MgB_{10}H_{10}$.

Таблиця 2.

Відносний вміст поліборанів після розкладу (розкл) та ресинтезу (синтез) композитів $\gamma\text{-Mg(BH}_4)_2\text{-}Ni_{\text{доб}}$ ($Ni_{\text{доб}} = Ni_{\text{нано}}, NiCl_2, NiF_2, Ni_3B$) на основі ^{11}B NMR спектрів.

$Ni_{\text{доб}}$ розклад/ ресинтез	Аніон поліборану (хімічний зсув, ppm)					
	$[BH_4]^-$ (-42)	$[B_2H_6]^{2-}$ (-21)	$[B_3H_8]^-$ (-31)	$[B_5H_8]^-$ (-13)	$[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (-30)	$[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (-15)
$Ni_{\text{нано}}$ розкл	0,25	0,09	1,00	0,00	0,35	0,03
$Ni_{\text{нано}}$ синтез	0,94	0,11	0,00	0,09	1,00	0,04
$NiCl_2$ розкл	0,31	0,13	1,00	0,00	0,47	0,05
$NiCl_2$ синтез	0,26	0,14	0,00	0,00	1,00	0,07
NiF_2 розкл	0,18	0,13	1,00	0,02	0,15	0,03
NiF_2 синтез	0,34	0,27	0,06	0,01	1,00	0,08
Ni_3B розкл	1,00	0,01	0,38	0,00	0,23	0,01
Ni_3B синтез	1,00	0,01	0,04	0,00	0,40	0,01

Встановлено, що як і у випадку добавок на основі сполук Нікелю, досліджені $Co_{\text{доб}}$ хімічно взаємодіють з $\gamma\text{-Mg(BH}_4)_2$ чи продуктами його розкладу з утворенням, наймовірніше, Кобальт бориду Co_2B , або у випадку використання Co_3O_4 , також нижчих оксидів CoO чи Co_2O_3 . Добавка Co_3O_4 характеризується двома видами атомарного оточення: на 2/3 абсорбуючих атомів Кобальту мають октаєдричне оточення (як Co^{3+}), а на 1/3 – тетраєдричне (як Co^{2+}). Тому результати XAS K -рівня Co для композиту $\gamma\text{-Mg(BH}_4)_2\text{-}Co_3O_4$ показують суперпозицію їх вкладів до координацій Co^{3+} і Co^{2+} . Прикрайовий пік при $\approx 1,5$ Å у спектрі NEXAFS чистого Co_3O_4 походить від розсіювання атомами Оксигену, які утворюються навколо катіонів Кобальту з двома видами координації. Наступні два інтенсивні піки при 2,4 Å та 3,0 Å, відповідають розсіюванню від атомів Кобальту другої координаційної сфери. Хімічні перетворення Co_3O_4 відбуваються тільки під час розкладу $\gamma\text{-Mg(BH}_4)_2$, що видно з результатів XAS (рис. 3). Результати перетворень Фур'є для даних XAS показують, що протягом циклювання «розклад-ресинтез» у композиті $\gamma\text{-Mg(BH}_4)_2\text{-}Co_3O_4$ повністю змінюється розподіл (рис. 3). При цьому у першій і другій координаційній сфері з'являється новий пік при $\sim 2,0$ Å і $\sim 2,7$ Å, відповідно. Найімовірнішим продуктом хімічної взаємодії Co_3O_4 з $\gamma\text{-Mg(BH}_4)_2$ є аморфний Co_2B , що підтверджує функцій радіального розподілу після розкладу композиту. Тому саме стабільний Co_2B може розглядатись як потенційний каталізатор розкладу-ресинтезу Магній борогідриду за умови досягнення вищих значень ГВСС. *In situ* вимірювання одночасно методами XRD, спектроскопії комбінаційного розсіювання і XAS виявилися дуже корисним для правильної інтерпретації результатів досліджень термічного розкладу

композитів на основі γ -Mg(BH₄)₂ та різного роду добавок. Такий інструментальний підхід дозволяє детально аналізувати продукти розкладу комплексного гідриду та поведінку використаної добавки у певному температурному інтервалі.

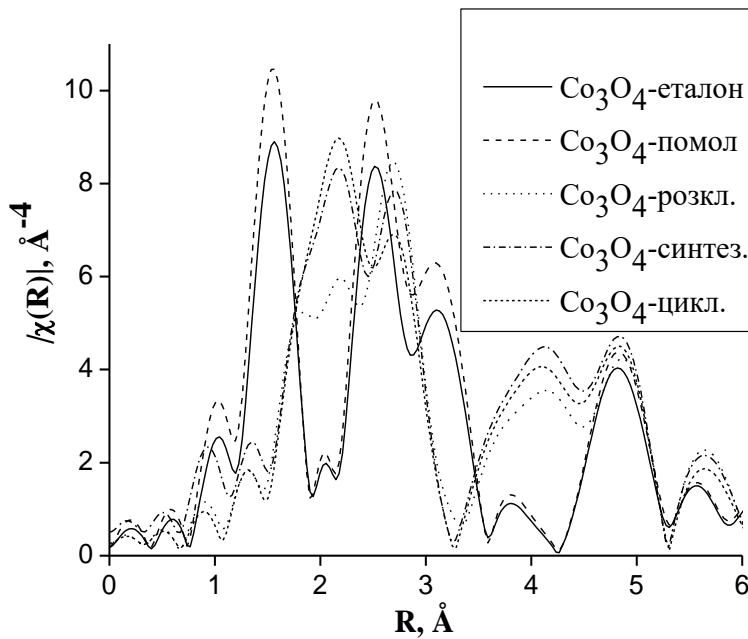
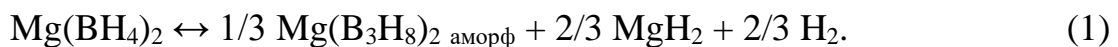
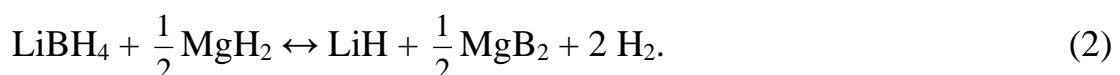


Рис. 3. Вигляд функцій радіального розподілу атомів $\chi(R)$ довкола центрального атома Co після перетворень Фур'є до даних XAS для композиту γ -Mg(BH₄)₂-Co₃O₄ після його приготування (помол), розкладу (розкл.) і ресинтезу (синтез) і трьох циклів «розклад-ресинтез» (цикл). Спектр чистого Co₃O₄ представлено для порівняння (еталон).

$\approx 2,4$ мас.% H₂ (рис. 3), що відповідає протіканню процесу відповідно до рівняння:



У четвертому розділі розглянуто введення реакційного гідридного композиту LiBH₄-MgH₂ в інертні вуглецеві нанориштування шляхом інфільтрації розплаву. Бінарні добавки на основі сполук Титану були протестовані як можливі каталізатори реакції:



Як свідчать отримані результати, застосування принципу нанообмеження суттєво пришвидшує оборотний процес розкладу-ресинтезу реакційного гідридного композиту 2LiBH₄-MgH₂. Підтвердженням є введення 2LiBH₄-MgH₂ у АРФО чи АРФУ матрицю шляхом інфільтрації розплаву. Було проведено чотири цикли такої реакції та показано її практично повну

На прикладі мікро- та нанодисперсних добавок TiO₂ та MoO₃ досліджено вплив ступеня дисперсності на кінетику оборотної реакції розкладу γ -Mg(BH₄)₂. Детальний аналіз реакції розкладу-ресинтезу для композитів γ -Mg(BH₄)₂-(25h Spex)X (X = MoO₃, TiO₂) методами DSC, TGA та TPD засвідчив суттєве зменшення $T_d(\text{Mg(BH}_4)_2)$ в результаті введення нанодисперсних добавок. Вивчення десорбції-абсорбції водню для композиту γ -Mg(BH₄)₂-(25h Spex)TiO₂ та аналіз твердих продуктів розкладу свідчать, що крім Mg(B₃H₈)₂, має місце також утворення вищих борогідридів MgB_nH_n (n=10; 12), проте було досягнуто значення оборотної ГВСЄ

оборотність (рис. 4). Водночас, для досягнення вищого значення ГВСЄ можна запропонувати оптимізацію приготування композиту $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-АРФО}$. Інертні мезопористі АРФО та АРФУ зі співмірним розміром пор (≈ 30 нм) на практиці показали майже однакове пришвидшення розкладу інфільтрованих $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-АРФО}$ та $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-АРФУ}$ (у два рази). Тобто вирішальною характеристикою для вибраного нанориштування для утримання у них реагуючих речовин є питомий об'єм пор та їх розподіл за розмірами, а не хімічний склад самого матеріалу.

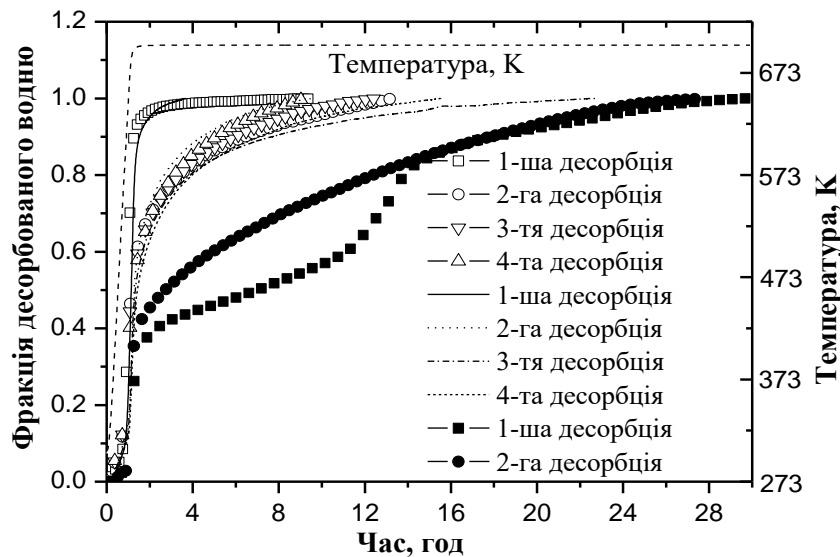


Рис. 4. Нормалізовані кінетичні криві виділення водню під час розкладу об'ємного $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ (заповнені символи), інфільтрованого у АРФО композиту $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-АРФО}$ (криві), а також інфільтрованого у АРФО композиту $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{(ДБМ)-АРФО}$ (незаповнені символи) при $P(\text{H}_2)=0,34$ МПа і $T=698$ К.

ного розкладу окремих компонентів, а саме MgH_2 і LiBH_4 . В цьому температурному інтервалі результати ТГ показують різку втрату маси, що відповідає виділенню 8,7 мас.% H_2 і складає 75 % значення ГВСЄ розрахованого за рівнянням реакції (2). На MS-спектрі незначний сигнал водню зафіксовано під час фазового переходу $\alpha \rightarrow \beta$, а також спостерігаються два інтенсивніші сигнали, положення яких співпадає з позиціях піків С, D_1 та D_2 . У випадку композиту $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-АРФО}$ тільки пік А на DSC-кривій залишається на своїй позиції, а всі інші в тій чи іншій мірі перекриваються і, в результаті, спостерігаються дві широкі смуги з максимумами при 599 і 659 К (рис. 5б). Гіпотетично перший розширений пік може бути об'єднання трьох сигналів – В, С і D_1 , тоді як другий відповідає D_2 . Експериментальне значення ГВСЄ для композиту на основі ТГ результатів становить $\sim 3,5$ мас.% H_2 , що складає, з урахуванням маси АРФО, 90 % від теоретичного. Це означає більшу повноту проходження реакції (2) для інфільтрованого РГК. Однак найбільшим наглядним впливом використання принципу нанообмеження є пониження T_d

Приготовлений у середовищі водню при $P(\text{H}_2)=0,34$ МПа і 583 К композит $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-АРФО}$ був одночасно досліджений методами DSC, TGA і MS разом з об'ємним аналогом (рис. 5). На DSC-кривій об'ємного зразка спостерігається п'ять ендотермічних піків: А, В, С, D_1 та D_2 (рис. 5а). Перші два максимуми при 390 К і 565 К відповідають фазовому переходу $\alpha \rightarrow \beta$ та процесу топлення LiBH_4 . Піки С, D_1 та D_2 при 637, 702 та 725 К, відповідно були віднесені до двостадій-

РГК на ≈ 100 К. Результати ТГ підтверджують, що початок втрати маси для об'ємного зразка починається при 623 К, тоді як для інфільтрованого – при 523 К. Додатково потрібно відзначити, що на DSC-кривій піки С і D_2 внаслідок введення РГК у АРФО зміщені у сторону нижчих температур на 38 К та 66 К порівняно з об'ємним зразком, що є свідченням дещо легшого розкладу і MgH_2 , і $LiBH_4$, відповідно.

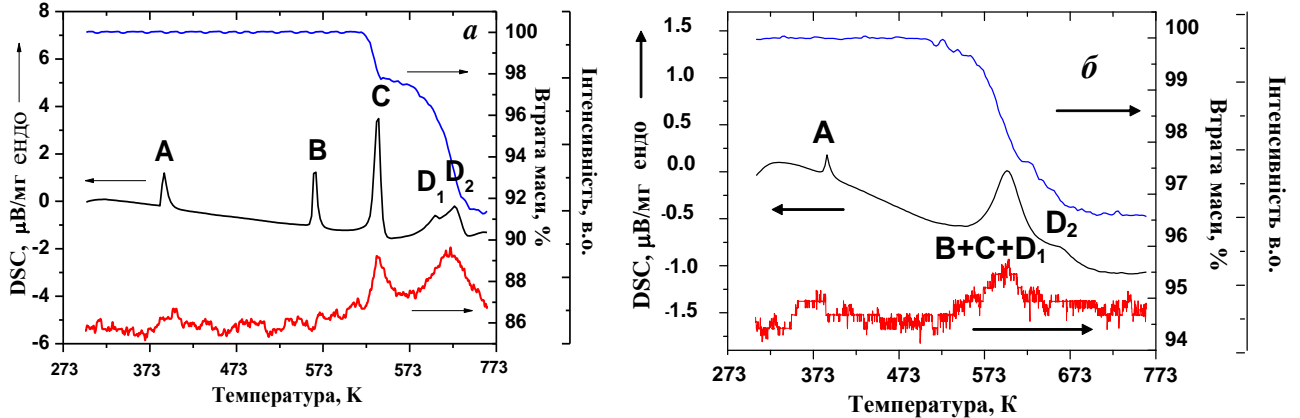


Рис. 5. Результати паралельного аналізу методами DSC, TG та MS для об'ємного $2LiBH_4-MgH_2$ (а) та інфільтрованого у АРФО композиту $2LiBH_4-MgH_2-ARFO$ (б).

Для об'ємного РГК $2LiBH_4-MgH_2$ та інфільтрованих у АРФО композитів $2LiBH_4-MgH_2-ARFO$ та $2LiBH_4-MgH_2(ДБМ)-ARFO$ розрахунок значення E_A підтверджує позитивний вплив проведеної інфільтрації на кінетику розкладу, тоді як отримані значення $[\Delta_d H^p(MgH_2) + \Delta_d H^p(LiBH_4)]$ не показують жодного впливу наявності нанориштування на термодинаміку такої реакції.

У випадку композитів $2LiH-MgB_2-0.1Ti_{доб}$ ($Ti_{доб} = TiF_4, TiO_2, TiN, TiC$) підтверджено позитивний вплив добавок $Ti_{доб}$ на швидкість розкладу $2LiH-MgB_2$ (наприклад, рис. 6 для композиту $2LiH-MgB_2-0.1TiF_4$).

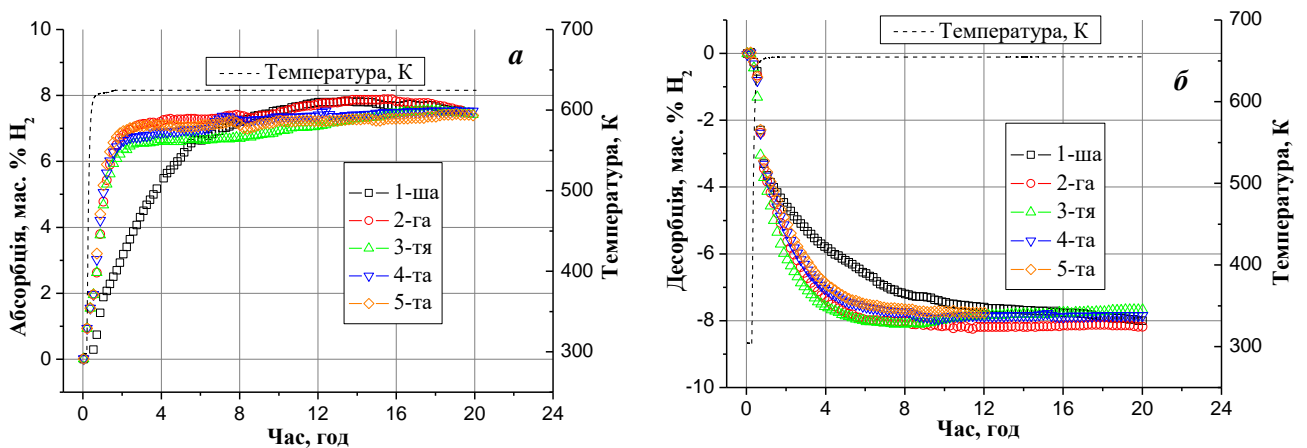
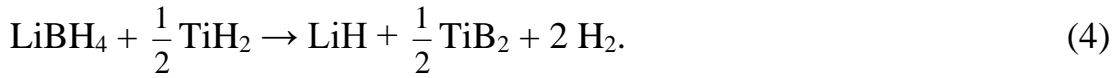


Рис. 6. П'ять циклів поглинання (а) і виділення (б) водню для $2LiH-MgB_2-0.1TiF_4$ композиту при P_{H_2} 5 МПа і T 623 К, а також P_{H_2} 0.5 МПа і 653 К, відповідно.

На відміну від сполук TiO_2 , TiN та TiC , які виявилися інертними щодо $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$, TiF_4 в умовах проведення розкладу композиту $2\text{LiH-MgB}_2\text{-}0.1\text{TiF}_4$ перетворюється у LiF та TiB_2 :



Реакція поглинання газоподібного водню композитами системи NaH-AIB_2 , на відміну від дослідженої системи LiH-MgB_2 , дуже залежить від значень мол. сп. (NaH:AIB_2) та $P(\text{H}_2)$. Термодинамічні розрахунки підказують, що композит 3NaH-AIB_2 може взаємодіяти з газоподібним воднем з утворенням Натрій борогідриду (NaBH_4) та Натрій аланату (NaAlH_4) або металічного алюмінію. Такі перетворення було підтверджено експериментально, при чому виявлено, що утворення NaAlH_4 залежить від величини прикладеного $P(\text{H}_2)$. Однак експериментальне значення ГВСС (3,9 мас.% H_2) для реакції поглинання водню є далеке від передбачуваного (6,9 мас.% H_2). Процес топлення NaBH_4 , який відбувається під час його ж розкладу, суттєво обмежує глибину протікання такої реакції, а також її швидкість та оборотність.

У п'ятому розділі розглянуто спроби синтезу флуорзаміщеного Літій борогідриду, а також результатів досліджень розкладу РГК системи $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$, вплив співвідношення компонентів та добавок на абсорбцію-десорбцію водню. Крім того, за допомогою MAS NMR, XRD і TG спектроскопії вивчено синтез та фізико-хімічні характеристики $\text{KBH}_{4-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 4$).

Дослідження абсорбції-десорбції водню для композитів системи LiF-MgB_2 зі значенням $r(\text{LiF:MgB}_2) = 1:1, 2:1, 4:1$ підтвердили вплив стехіометрії на кінетику реакції поглинання-виділення водню. Встановлено, що надлишок MgB_2 пришвидшує поглинання водню та покращує оборотність реакції (хоча значення ГВСС ≤ 5 мас.% H_2), тоді як введення додаткових кількостей LiF не приводить до жодних змін. Результати щодо композиту LiF-MgB_2 можна пояснити утворенням під час гідрування поряд з LiBH_4 більш термодинамічно стабільної сполуки MgF_2 порівняно з MgH_2 :



Результати *in situ* XRD вимірювань для приготовленого композиту 4LiF-MgB_2 та після 2-ї десорбції водню наведені на рис. 7. Для приготовленого композиту 1-ша абсорбція водню розпочиналась тільки за заданої температури 663 К. Подібно як і для композиту LiF-MgB_2 протягом ізотермічного періоду дифракційні піки MgB_2 майже зникають, в той час як для LiF зберігаються (хоча їх інтенсивність зменшується приблизно на половину), а також має місце зміщення дифракційних піків LiF . Інтенсивність дифракційних піків для LiBH_4 була досить низькою і жодних ознак існування нових сполук типу $\text{LiBH}_{4-x}\text{F}_x$ відмічено не було. Поява сигналів для металічного магнію спостерігались після 2-ї десорбції водню як і у випадку композиту LiF-MgB_2 .

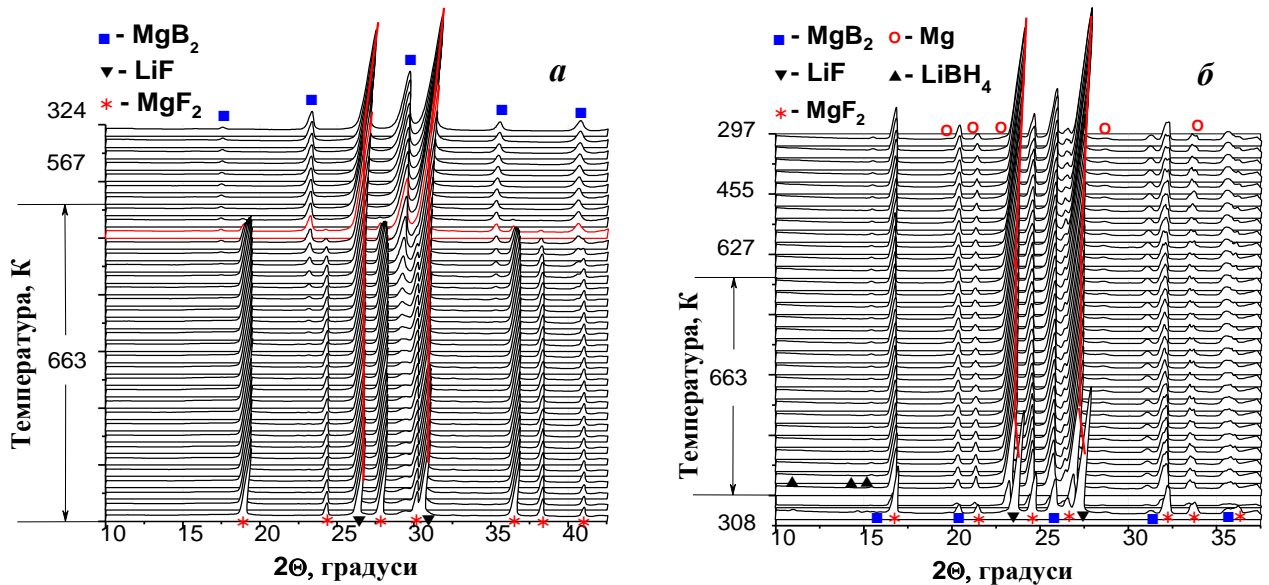


Рис. 7. Результати *in situ* XRD досліджень ($\lambda=1,07200 \text{ \AA}$) для приготовленого композиту 4LiF-MgB₂ (а) та ($\lambda=0,94608 \text{ \AA}$) після 2-ї десорбції водню (б) при $P(\text{H}_2)=6 \text{ МПа}$ в режимі нагрівання від кімнатної температури до 663 К та витримування за цієї температури протягом 5 год, з подальшим охолодженням.

Доведено вплив добавок бінарних хімічних сполук Титану ($\text{Ti}_{\text{доб}} = \text{TiF}_4, \text{TiO}_2, \text{TiN}, \text{TiC}$) на кінетику взаємодії з газоподібним воднем композитів LiF-MgB₂-0.1Ti_{доб}. Виявлено, що швидкість реакції гідрування зростає у два рази при введенні у склад композиту сполук Титану, проте значення ГВСЕ зменшується більше ніж на $\approx 1 \text{ мас.}\% \text{ H}_2$.

Через подібність кристалічної структури сполук типу LiBH_{4-x}F_x ($0 < x < 4$) та LiBH₄, такі сполуки гіпотетично можуть бути інтермедіатами гідрування композитів системи LiF-MgB₂. Використовуючи метод XAS, вперше експериментально досліджено зміни у першій координаційній сфері навколо атома Бору в аніоні [BH₄]⁻ для гідрованого композиту 2LiF-MgB₂. Спектри XAS K-рівня Бору для приготовленого і гідрованого композиту 2LiF-MgB₂ наведено на рис. 8. Чіткий пік при $\approx 193 \text{ eV}$ і слабоінтенсивний пік при $\approx 191 \text{ eV}$ відповідають $1s-\pi^*$ переходам, тобто π^* -резонансам, які є чіткими ознаками sp^2 гібридизації. Сигнали при значеннях енергії $>195 \text{ eV}$ відповідають переходам $1s-\sigma^*$. Гідрований композит 2LiF-MgB₂ показав досить високу електропровідність, що дозволяло отримати чіткий спектр у режимі повного виходу електронів, тоді як низьке значення електропровідності для приготовленого композиту 2LiF-MgB₂ приводило до розмитого спектру з характерною пульсацією (рис. 8а). Крім того, спектр XAS для приготовленого композиту 2LiF-MgB₂ показав деякі відмінності, що очевидно може бути пояснено тривалою механо-хімічною взаємодією між компонентами (LiF та MgB₂). Власне основний пік для такого спектру XAS при $\approx 193 \text{ eV}$ з'явився за нижчих значень енергії порівняно з чистою сполукою MgB₂, що наводить на думку про певні відмінності локальної хімічної структури. Більше того, малий пік при $\approx 191 \text{ eV}$ був відсутній, що означає низьку ймовірність електронного переходу на частково заповнену *p*-оболонку в межах атома Бору. Разом з тим,

через розмитий спектр важко зробити однозначний чіткий висновок для приготовленого композиту 2LiF-MgB_2 . Більш зрозумілі висновки можна зробити, порівнюючи гідрований композит 2LiF-MgB_2 та чистий MgB_2 . Їх обидва піки π^* -резонансу є розширені і з меншою інтенсивністю для гідрованого композиту, що означає присутність різних борвмісних сполук в додаток до вихідного MgB_2 (з дефектною структурою внаслідок механічного помолу).

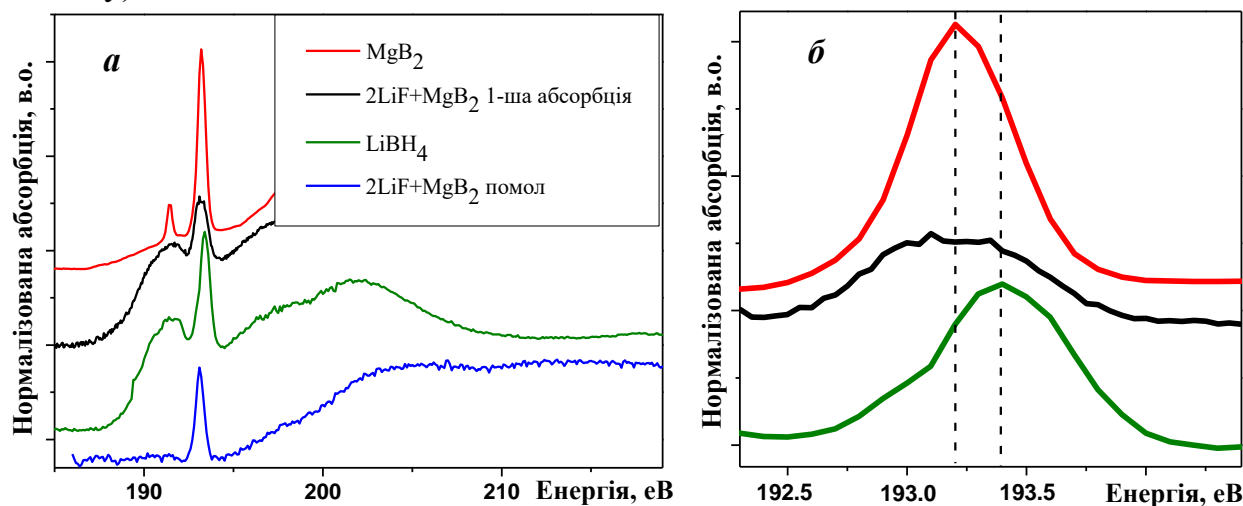


Рис. 8. Спектри XAS K -рівня Бору для приготовленого і гідрованого композиту 2LiF-MgB_2 , а також чистих LiBH_4 та MgB_2 для порівняння у інтервалах енергії 185–250 еВ (а) та 192,25–194,25 еВ (б).

Порівнюючи спектри XAS для гідрованого композиту 2LiF-MgB_2 і чистого LiBH_4 , можна відмітити подібність позицій та інтенсивностей обох піків π^* -резонансу, підтверджуючи дуже схожу локальну хімічну структуру для борвмісної сполуки. Однак, для гідрованого композиту 2LiF-MgB_2 добре видно деяке розширення та зміщення у сторону менших значень енергії основного піку при ≈ 193 еВ (рис. 8б). Результати XAS чітко вказують на утворення в реакційній суміші сполук типу $\text{LiBH}_{4-x}\text{F}_x$, проте для остаточного доказу її існування, існує необхідність підтвердження результатів XAS іншими методами.

Показано, що синтез сполук типу $\text{KBH}_{4-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 4$), з кристалічною структурою як для чистої сполуки KBH_4 , може бути успішно реалізований шляхом механо-хімічної взаємодії KBH_4 і KBF_4 ($r = 3:1$ та $1:1$, відповідно). Водночас хімічна взаємодія KF і $\text{BH}_3 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$ у диметоксиетані виявилась неефективною. Присутність тетраєдрів $(\text{BH}_{4-x}\text{F}_x)^-$ ($0 < x < 4$) у продуктах механічного помолу сумішей KBH_4 і KBF_4 доведено методами ^1H , ^{11}B і ^{19}F NMR, ^{11}B 3QMAS NMR та CP спектроскопії. На рис. 9 показано ^{11}B NMR спектри для помелених сумішей $3\text{KBH}_4\text{-KBF}_4$ і $\text{KBH}_4\text{-KBF}_4$, а також вихідних сполук KBH_4 і KBF_4 . Обидві помелені суміші показують два характерні піки при -0.5 ppm і -38 ppm, що співпадають з окремими піками для KBF_4 та KBH_4 , відповідно. Не зважаючи на актуальну ідентичність всіх сигналів у спектрах ^{11}B NMR (рис. 9) і ^{19}F NMR (рис. 10), узагальнюючі результати все більше

підводять до висновку про розподіл тетраєдрів $[\text{BH}_{4-x}\text{F}_x]^-$ ($0 < x < 4$) ніж дискретні, і поки взаємо неперемішані аніони $[\text{BH}_4]^-$ та $[\text{BF}_4]^-$.

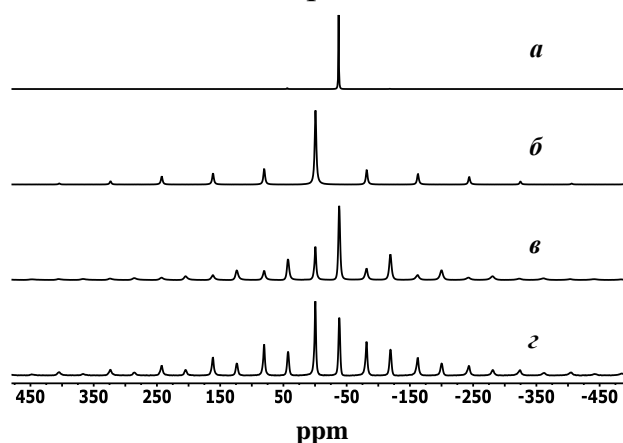


Рис. 9. ^{11}B NMR спектри для KBH_4 (а), KBF_4 (б), а також помелених сумішей $3\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$ (в) і $\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$ (г).

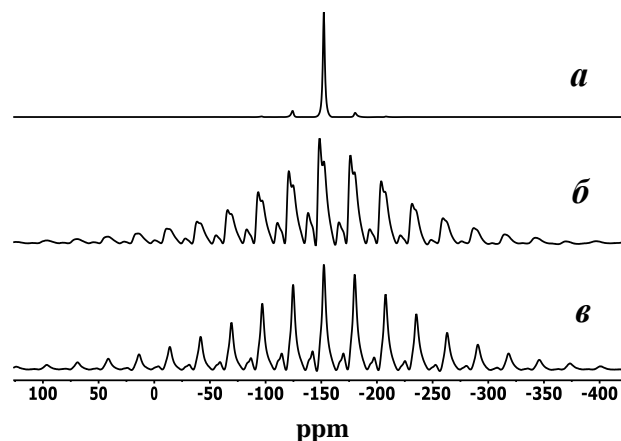


Рис. 10. Спектри ^{19}F NMR для KBF_4 (а), а також помелених сумішей $3\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$ (б) і $\text{KBH}_4\text{--KBF}_4$ (в).

Окрім того 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, що підтверджує попередні термодинамічні розрахунки. Разом з тим, проведений TG аналіз чітко підтвердив, що для такого композиту кількість виділеного водню не перевищує 3 мас. % H_2 , а сама реакція виділення водню є необоротною при попередньому нагріванні суміші до 823 К.

У шостому розділі основна увага була зосереджена на продуктах гідрування потрійних композитів MH--MF--MgB_2 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ca}$). Крім того здійснено спроби ідентифікації сполук типу $\text{MBH}_{4-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 4$) ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) за допомогою XAS, FT-IR та MAS NMR спектроскопії. Вплив складу потрійних композитів на механізм та кінетику був додатково вивчений для 9NaN--NaF--5MgB_2 та $2\text{NaN--NaF--1.5MgB}_2$, а також $3\text{CaH}_2\text{--CaF}_2\text{--4MgB}_2$ та $9\text{CaH}_2\text{--CaF}_2\text{--10MgB}_2$.

Для потрійного композиту LiH--LiF--MgB_2 поглинання-виділення газоподібного водню є повністю оборотним процесом (рис. 11). При цьому досягається величина ГВСС ($\approx 7,0$ мас. % H_2) близька для застосування цього матеріалу як ВАМ для ПЕ. Механізм реакції гідрування такого композиту можна розглядати як накладання двох процесів, а саме поглинання водню окремо подвійними композитами 2LiH--MgB_2 та 2LiF--MgB_2 , що було визначено *in situ* X-променевою дифракцією (рис. 12). Отримані експериментальні результати підтвердили, що кристалічні LiH , LiF та MgB_2 , поряд з чистим металічним магнієм, були присутні на самому початку реакції (за кімнатної температури). Природа продуктів розкладу подвійного композиту $2\text{LiBH}_4\text{--MgH}_2$ сильно залежить від умов реакції, а саме значень T і $P(\text{H}_2)$. Зокрема, за

низьких значень $P(\text{H}_2)$ і високих значеннях T ($T \geq 723 \text{ K}$ і $P(\text{H}_2) \leq 0,3 \text{ МПа}$) можливе утворення аморфного бору і металічного магнію за реакцією:

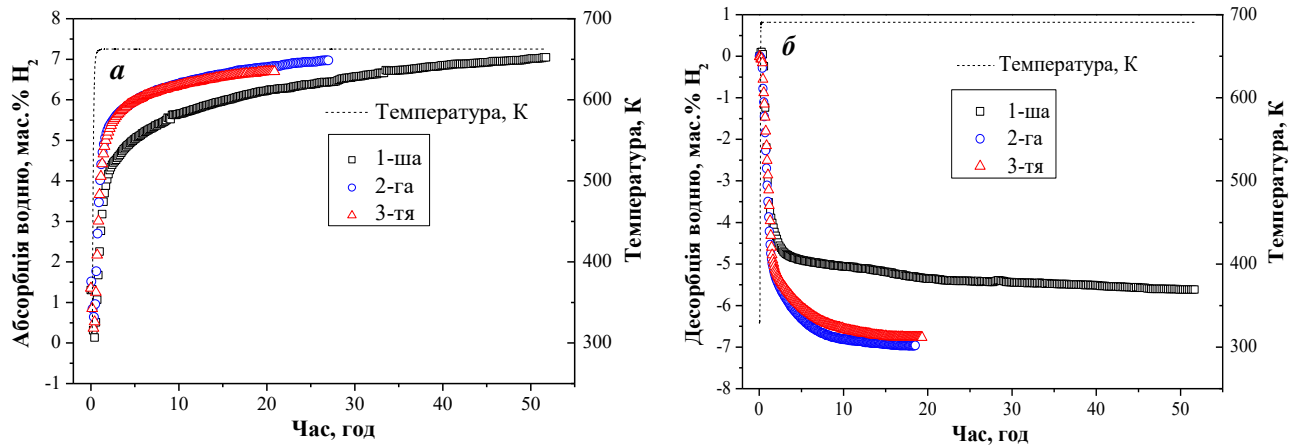
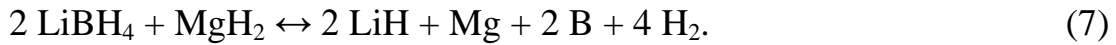


Рис. 11. Кінетичні криві гідрування (а) при 663 К і $P(\text{H}_2)=6 \text{ МПа}$ та розкладу (б) при 693 К і $P(\text{H}_2)=0,5 \text{ МПа}$ потрійного композиту LiH-LiF-MgB_2 під час трьох послідовних циклів.

При нагріванні у середовищі водню ($P(\text{H}_2)=6 \text{ МПа}$) попередньо тричі десорбований композит LiH-LiF-MgB_2 починав поглинати водень при $\sim 633 \text{ K}$, що експериментально підтверджується появою дифракційних піків продуктів реакції гідрування, а саме MgH_2 та MgF_2 . За цих умов сполука LiBH_4 очевидно теж з'являлась як основний продукт реакції, однак, з огляду на те, що вона знаходилась у рідкому стані, дифракційні піки кристалічного LiBH_4 було ідентифіковано тільки після охолодження до $\sim 373 \text{ K}$.

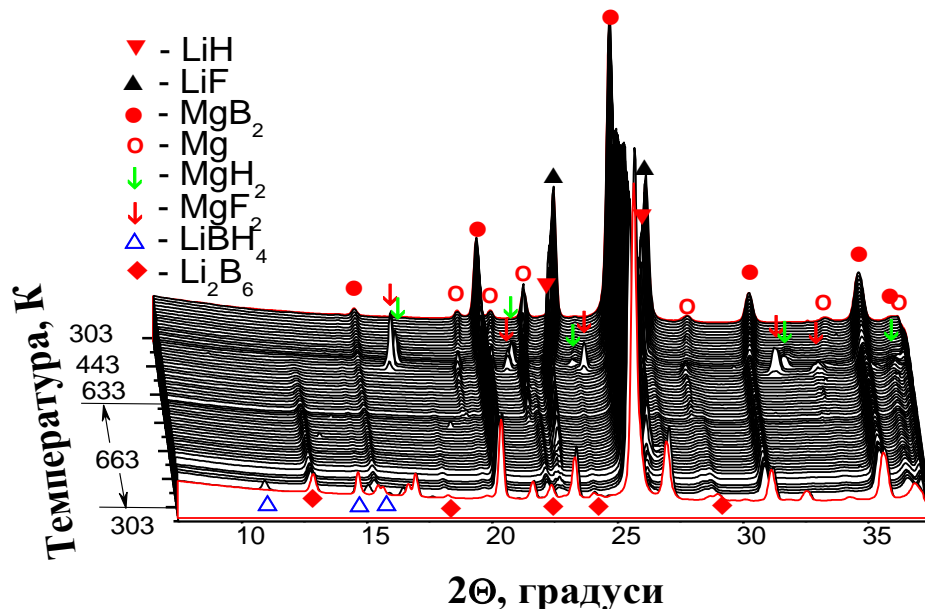
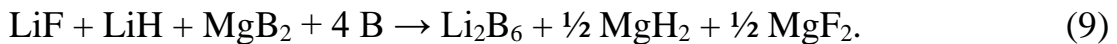


Рис. 12. Результати *in situ* XRD досліджень під час четвертого циклу поглинання водню композитом LiH-LiF-MgB_2 при $P(\text{H}_2)=6 \text{ МПа}$ в режимі послідовного нагрівання від 303 до 663 К ($s_T=5 \text{ K/хв}$) з наступним ізотермічним періодом за цієї температури та подальшим охолодженням до кімнатної температури.

Підсумовуючи результати *in situ* XRD-досліджень, можна запропонувати, що оборотну реакцію поглинання водню композитом LiH–LiF–MgB₂ можна описати таким рівнянням:



Розраховане за реакцією (8) значення ГВСС для потрійного композиту LiF–LiH–MgB₂ складає $\approx 9,2$ мас.% H₂, що дещо більше за експериментальне (близько 7 мас.% H₂). Водночас, поряд з основними продуктами реакції поглинання водню, методом *in situ* XRD також була ідентифікована кристалічна сполука Li₂B₆. Така сполука є дуже стабільна, оскільки утворюється під час ізотермічного періоду ($T=663$ K) і залишається навіть при кімнатній температурі. Імовірно, утворення продукту Li₂B₆ пов'язано з тим, що при високих температурах аморфний бор, утворений згідно реакції (7), реагує з компонентами композиту:



Тож накопичення стабільного Li₂B₆ в результаті необоротної реакції (9) і приводить до часткової втрати вихідних речовин при поглинанні-виділенню водню, що пояснює різницю розрахованого та експериментального значень ГВСС для потрійного композиту LiH–LiF–MgB₂.

Аналіз композиту LiF–LiBH₄ методом ¹⁹F MAS NMR (рис. 13) після його термічної обробки у середовищі водню чітко підтвердив існування сполук типу LiBH_{4-x}F_x (0 < x < 4). Для сполуки LiF центральна резонансна смуга знаходиться при $\delta(^{19}\text{F}) = -202,8$ ppm, в оточенні ряду бічних смуг обертання високої інтенсивності, наявність яких пов'язана з сильним біполярним спряженням ¹⁹F...¹⁹F (рис. 13а). Отриманий спектр композиту LiF–LiBH₄ після його термічної обробки у середовищі водню (рис. 13б) практично ідентичний спектру LiF (рис. 13а), що підтверджує присутність атомів Флуору у композиті. Однак додатково в сигналі бічних смуг першого порядку спостерігається «плече», що свідчить про присутність іншої флуорвмісної сполуки. Різницевий спектр (рис. 13б-а) між ¹⁹F MAS NMR спектрами композиту (рис. 13б) та сполуки LiF (рис. 13а) чітко показує вузький пік при $\delta(^{19}\text{F}) = -159,2$ ppm, положення якого дуже близьке до сигналу, який спостерігався для індивідуального LiBF₄ у таких самих експериментальних умовах при $-162,4$ ppm. Мале значення зміщення (3,2 ppm) та низька інтенсивність різницевого спектру підтверджує, що композит LiF–LiBH₄ після термічної обробки у середовищі водню містить незначну кількість аніонів [BH_{4-x}F_x]⁻ (0 < x < 4), і скоріш за все [BH₃F]⁻. Очевидно, заміщення H→F є настільки незначне, що безпосередньо не проявляється на ¹¹B MAS NMR спектрі, тобто відповідний ¹¹B резонансний сигнал є надто малої інтенсивності, або ж може бути дуже розмитим через його накладання на сигнали LiBH₄ чи кисневмісних сполук Бору. Разом з тим, дуже малий резонанс центральної смуги при $\delta(^{11}\text{B}) = -15$ ppm може відповідати сигналу аніона [BH_{4-x}F_x]⁻ (0 < x < 4). Спектр ¹⁹F MAS NMR композиту LiF–LiBH₄ після термічної обробки у вакуумі (рис. 13в) показав присутність тільки сполуки LiF, оскільки різницевий спектр між ¹⁹F MAS NMR

спектрами для композиту після такої обробки і для чистої сполуки LiF (рис. 13а) не показує ніякого піку при $\delta(^{19}\text{F}) = -159,2$ ppm.

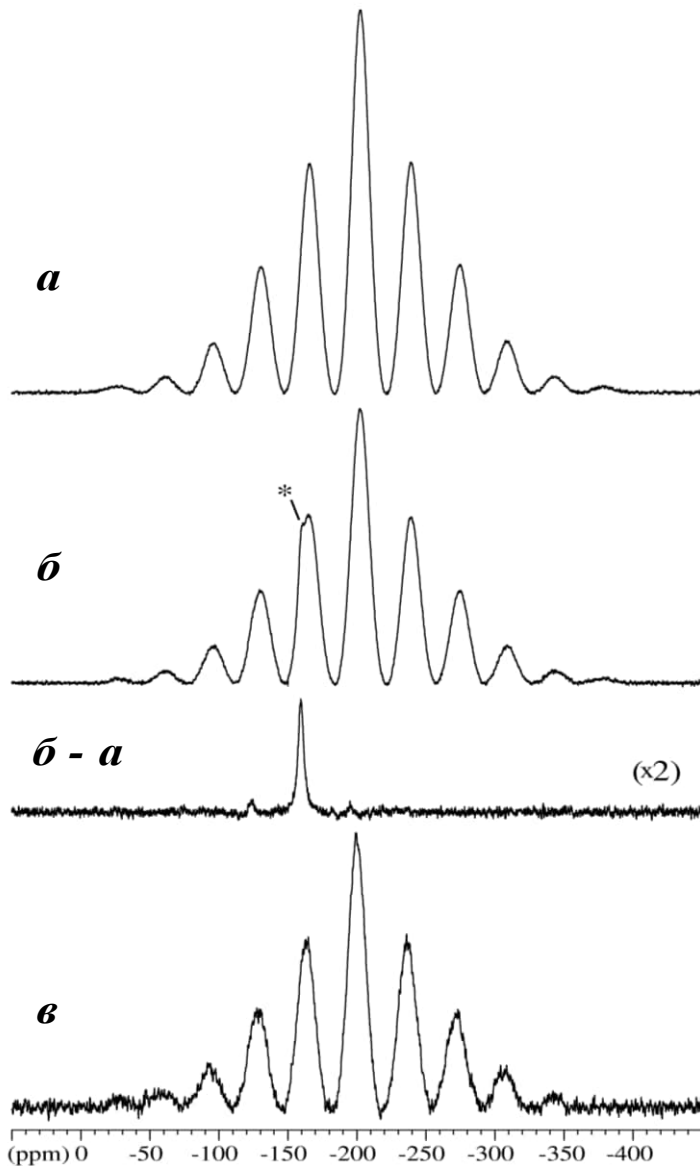


Рис. 13. ^{19}F MAS NMR спектри індивідуального LiF (а), а також композиту LiF–LiBH₄ після його термічної обробки у середовищі водню ($T=663$ К, $P(\text{H}_2)=6$ МПа) (б) та у вакуумі ($T=663$ К, $P=0,005$ МПа) (в) (інтенсивність різницевого спектру (б–а) збільшено удвічі). Ресонанс, який перекривається з бічними смугами першого порядку для сполуки LiF, позначено «*».

композиту $3\text{CaH}_2\text{--CaF}_2\text{--}4\text{MgB}_2$. Особливістю гідрування композиту $9\text{CaH}_2\text{--CaF}_2\text{--}10\text{MgB}_2$ є утворення поряд з кристалічним гідридом $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ також MgH_2 і $\text{Ca}_4\text{Mg}_3\text{H}_{14}$. Наслідком накопичення двох останніх термодинамічних стабільних сполук, а також домішок MgO і CaO та сполук $\text{Ca}(\text{H}_{1-x}\text{F}_x)_2$ ($0 < x < 1$) є зменшення оборотності реакції гідрування.

Основними продуктами гідрування потрійних композитів $9\text{NaH--NaF--}5\text{MgB}_2$ та $2\text{NaH--NaF--}1,5\text{MgB}_2$ є кристалічні сполуки NaBH_4 і NaMgH_2F , тоді як гідриду MgH_2 в реакційній суміші по закінченню процесу знайдено не було. Теоритично розраховане значення ГВСС цих композитів суттєво перевищує експериментальні величини, що свідчить про інший механізм гідрування потрійних композитів $9\text{NaH--NaF--}5\text{MgB}_2$ та $2\text{NaH--NaF--}1,5\text{MgB}_2$ порівняно з бінарним РГК 2NaH--MgB_2 . Дослідження морфології гідрованих композитів показало, що під час реакції гідрування має місце значне спікання агрегатів, утворених уже під час механічного помолу, яке поряд з утвореннями термічно стабільних, поки що неідентифікованих сполук зменшує оборотність гідрування-розкладу потрійних композитів.

Основним продуктом реакції гідрування потрійних композитів $3\text{CaH}_2\text{--CaF}_2\text{--}4\text{MgB}_2$ та $9\text{CaH}_2\text{--CaF}_2\text{--}10\text{MgB}_2$ є $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. Однак методом XAS було показано високу ймовірність утворення $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$, а також $\text{Ca}(\text{BH}_{4-x}\text{F}_x)_2$ ($0 < x < 4$) у випадку гідрованого

У цьому розділі систематизовано отримані результати дисертаційної роботи і порівню їх з останніми науковими досягненнями, а також окреслено основні перспективи розвитку подальших досліджень.

Отримані результати дисертації щодо термічного розкладу та утворення $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ можна узагальнити трьома необоротними хімічними реакціями (табл. 3). Усі можливі проміжні продукти, такі як аморфні Магній поліборати, при $T > 723$ К розкладаються з утворенням MgB_2 та H_2 як кінцевих продуктів. Водночас, зворотний ресинтез $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ безпосередньо з продуктів його термічного розкладу ускладнений, саме утворенням таких інтермедіатів, особливо поліборанів $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($8 \leq n \leq 12$) «замкнутої» *closo*-структури.

Таблиця 3.

Узагальнені експериментальні дані необоротного розкладу $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$.

T , К	Стадія розкладу $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	ГВСС, мас.% H_2
>623	$6 \text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \rightarrow \text{MgB}_{12}\text{H}_{12} \text{ аморф} + 5 \text{MgH}_2 + 13 \text{H}_2$	9,7
>683	$5 \text{MgH}_2 \rightarrow 5 \text{Mg} + 5 \text{H}_2$	3,7
<853	$5 \text{Mg} + \text{MgB}_{12}\text{H}_{12} \text{ аморф} \rightarrow 6 \text{MgB}_2 + 6 \text{H}_2$	1,0

Вплив нанообмеження проведеного методом інфільтрації розплаву на характеристики оборотної реакції для суміші $2\text{LiBH}_4\text{--MgH}_2$ є очевидним (табл. 4). До того ж в залежності від методу інфільтрації результат виявився різним. Отримані результати свідчать про значне зростання швидкості розкладу і навіть зміну механізму процесу. Для нанообмежених композитів $2\text{LiBH}_4\text{--MgH}_2(\text{ДБМ})\text{--АРФО}$ та $2\text{LiBH}_4\text{--MgH}_2(\text{ДБМ})\text{--АРФО}$ розклад MgH_2 до металічного магнію і його взаємодія з LiBH_4 відбуваються майже або повністю одночасно. Розрахована кількість виділеного водню у таких нанообмежених композитах є нижчою через додаткову масу нанориштування, однак відношення експериментального до розрахованого значення ГВСС залишається співмірним як для об'ємної суміші $2\text{LiBH}_4\text{--MgH}_2$.

Таблиця 4.

Експериментально отримані значення T_d , ГВСС та $\Delta_d H^\circ$ для реакційних гідридних композитів на основі LiBH_4 .

Композит на основі LiBH_4	T_d , К		ГВСС, мас.% H_2		$\Delta_d H^\circ$, кДж/моль H_2
	MgH_2	LiBH_4	Розрах.	Еспер.	
$2\text{LiBH}_4\text{--MgH}_2$	659	766	11,43	10,56	40,50
$2\text{LiBH}_4\text{--MgH}_2\text{--АРФО}$	594	656	3,81	3,35	46,21
$2\text{LiBH}_4\text{--MgH}_2(\text{ДБМ})\text{--АРФО}$	529	627	3,11	2,83	41,47

Тож, з огляду на переваги та недоліки описаних вище груп матеріалів, можна зробити висновок, що на сьогодні пошук ефективних водень-акумуляуючих матеріалів для паливних елементів найбільш перспективно продовжувати у двох напрямках: 1) створення цілком нових матеріалів; 2) використання нанотехнологій до відомих комплексних і солеподібних гідридів.

ВИСНОВКИ

В роботі розв'язано важливу фундаментальну проблему встановлення механізмів розкладу-ресинтезу нанокompatитів на основі борогідридів Магнію та Літію і створено наукові засади нових експериментальних підходів формування наноструктурованих водень-акумуляючих матеріалів, використовуючи принцип нанообмеження.

1. Експериментально доведено, що введення борогідридів чи реакційних гідридних композитів на їх основі у нанориштування різної природи є ефективним підходом до суттєвого пониження температури розкладу композиційних матеріалів, а також підвищення швидкості та ступеня оборотності розкладу-ресинтезу:

- на прикладі γ -Mg(BH₄)₂ запропоновано та реалізовано введення борогідридів у нанориштування шляхом інфільтрації розчину. За використання мезопористого кремнезему та анатазу як нанокоркасів вперше досягнуто повної оборотності розкладу-ресинтезу Магній борогідриду. Виявлено, що температура розкладу нанокompatитів на основі нанообмежених борогідридів Магнію суттєво зменшена (на 84 та 343 К для композитів α -Mg(BH₄)₂-SiO₂ та α -Mg(BH₄)₂-TiO₂, відповідно) порівняно з об'ємними аналогами;
- показано, що результатом введення реакційного гідридного композиту LiBH₄-MgH₂ в інертні вуглецеві нанориштування (резорцин-формальдегідний (АРФО) та резорцин-фурфурольний (АРФУ) аерогелі) шляхом інфільтрації розплаву є збільшення у два рази швидкості розкладу. Вперше для композитів 2LiBH₄-MgH₂-АРФО та 2LiBH₄-MgH₂-АРФУ було проведено чотири цикли розкладу-ресинтезу та показано практично повну оборотність процесу;
- встановлено, що швидкість розкладу-ресинтезу введених у нанориштування борогідридів чи реакційних гідридних композитів на їхній основі головно визначається питомим об'ємом пор нанокаркасу, тоді як оборотність та температура розкладу-ресинтезу – їхнім розподілом за розмірами (що визначає розмір гранул компонентів композиту), але практично не залежить від хімічного складу нанориштування;
- виявлено, що інфільтрація у нанориштування розчинів має певні переваги перед інфільтрацією розплавів з огляду на лише часткове заповнення пор нанокаркасу борогідридом чи його композитом, що полегшує рух газоподібних продуктів під час розкладу-ресинтезу, забезпечуючи тим самим вищу оборотність процесу;
- аналіз отриманих експериментальних результатів свідчить, що пришвидшення розкладу нанообмежених композитів (зокрема 2LiBH₄-MgH₂-АРФО і 2LiBH₄-MgH₂(ДБМ)-АРФО) відбувається за розрахунок зменшення енергії активації, тоді як жодних змін у термодинаміці такої реакції не спостерігається.

2. Використовуючи сучасні фізико-хімічні методи досліджень (головно X-променеву дифракцію та спектральні методи) з'ясовано механізми розкладу-ресинтезу досліджених нанокompозитів (в деяких випадках частково):
- встановлено, що для нанокompозитів на основі γ -Mg(BH₄)₂ в температурному інтервалі 483–537 К, основним продуктом розкладу є аніон [B₃H₈]⁻, проте під час ресинтезу спостерігається значне зменшення його кількості та утворюються стійкі поліборани типу (B_nH_n)²⁻ (n=10; 12). Загалом оборотний розклад-ресинтез таких композитів при T=544 К можна описати рівнянням Mg(BH₄)₂ ↔ 1/3 Mg(B₃H₈)₂ аморф + 2/3 MgH₂ + 2/3 H₂, тоді як паралельні необоротні реакції, які продукують вищі поліборани – n/2 Mg(BH₄)₂ → MgB_nH_n + (n/2-1) MgH₂ + (n+1) H₂;
 - механізм розкладу об'ємного композиту 2LiBH₄-MgH₂ відповідає двом послідовним стадіям процесу (MgH₂ ↔ Mg + H₂ та LiBH₄ + 1/2 Mg ↔ LiH + 1/2 MgB₂ + 3/2 H₂), тоді як у випадку нанообмежених композитів 2LiBH₄-MgH₂-АРФО та 2LiBH₄-MgH₂-АРФУ ці стадії протікають паралельно;
 - з'ясовано механізм гідрування-дегідрування потрійного композиту LiH-LiF-MgB₂, який можна розглядати як накладання двох процесів, а саме поглинання водню окремо подвійними композитами 2LiH-MgB₂ та 2LiF-MgB₂. Окрім того, показано повну оборотність гідрування-дегідрування такого композиту відповідно при 663 К (P(H₂)=6 МПа) та 693 К (P(H₂)=0,5 МПа) з досягненням величини ГВСС ≈ 7,0 мас.% H₂;
 - вперше двостадійним методом механо-хімічного помолу синтезовано потрійні композити 9NaH-NaF-5MgB₂ та 2NaH-NaF-1.5MgB₂. Показано, що основними продуктами їх гідрування є кристалічні NaBH₄ і NaMgH₂F, тоді як гідрид MgH₂ в реакційній суміші не знайдено. Теоретично розраховане значення ГВСС суттєво перевищує експериментальні величини, що свідчить про інший (поки що не до кінця з'ясований) механізм гідрування-розкладу цих потрійних композитів порівняно з бінарним композитом 2NaH-MgB₂;
 - ідентифіковано продукти гідрування потрійних композитів 3CaH₂-CaF₂-4MgB₂ та 9CaH₂-CaF₂-10MgB₂. Для гідрованого композиту 3CaH₂-CaF₂-4MgB₂ основним продуктом є Ca(BH₄)₂, однак вперше було показано високу імовірність утворення Ca(BF₄)₂, а також Ca(BH_{4-x}F_x)₂ (0<x<4). Особливістю гідрування композиту 9CaH₂-CaF₂-10MgB₂ є утворення поряд з кристалічним Ca(BH₄)₂ також MgH₂ та Ca₄Mg₃N₁₄. Наслідком накопичення термодинамічних стабільних двох останніх сполук, а також Ca(H_{1-x}F_x)₂ (0<x<1) є зменшення оборотності процесу;
3. З'ясовано, що механізми розкладу-ресинтезу індивідуальних борогідридів та їх реакційних гідридних композитів головно визначаються умовами приготування та розкладу-ресинтезу:

- з'ясовано, що для створення високоефективних оборотних реакційних гідридних композитів на основі борогідридів необхідно таким чином підбирати умови їх розкладу-ресинтезу, щоб уникнути спікання агрегатів (утворених уже під час механічного помолу), а також утворення надто стабільних продуктів, якими є, зокрема, вищі поліборани, інтерметалічний гідрид $\text{Ca}_4\text{Mg}_3\text{H}_{14}$ чи змішаний гідридофторид NaMgH_2F ;
 - вперше на прикладі мікро- та нанодисперсних добавок TiO_2 і MoO_3 експериментально показано позитивний вплив зростання дисперсності добавок та зменшення аморфізації $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ на швидкість оборотного розкладу Магній борогідриду. Для композиту $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-TiO}_2$ повна десорбція-абсорбція водню при $T=544$ К відбувається протягом ≈ 70 год з величиною оборотної ГВСЄ $\approx 2,4$ мас.% H_2 ;
 - Показано, що за високих температур зростає ймовірність побічних процесів під час розкладу нанокомпозитів на основі борогідридів. Зокрема, аналіз газів, які виділяються під час розкладу введеного у мезопористий анатаз $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ з його розчину у диетиловому етері, підтвердив виділення чистого водню тільки при $T < 500$ К, тоді як при вищих температурах утворюється суміш газів (H_2 , B_2H_6 і CO);
4. Серед бінарних сполук Нікелю, Кобальту та Титану проведено систематичний пошук ефективних добавок, введення яких могло б пришвидшити розклад-ресинтез нанокомпозитів на основі борогідридів Магнію та Літію, а також підвищити оборотність процесу:
- з'ясовано, що в умовах розкладу-ресинтезу для приготовлених нанокомпозитів $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-Ni}_{\text{доб}}$ ($\text{Ni}_{\text{доб}} = \text{Ni}_{\text{нано}}, \text{NiCl}_2, \text{NiF}_2$) та $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-Co}_{\text{доб}}$ ($\text{Co}_{\text{доб}} = \text{CoF}_3, \text{CoCl}_2, \text{Co}_3\text{O}_4$) відповідні добавки є нестабільними, перетворюючись у аморфні сполуки Ni_3B та Co_2B , відповідно. Суттєвого впливу на швидкість та оборотність розкладу-ресинтезу цих композитів добавками на основі Нікелю та Кобальту не спостерігалось;
 - експериментально підтверджено позитивний вплив добавок сполук Титану на швидкість розкладу композитів $2\text{LiH-MgB}_2\text{-}0.1\text{Ti}_{\text{доб}}$ ($\text{Ti}_{\text{доб}} = \text{TiF}_4, \text{TiO}_2, \text{TiN}, \text{TiC}$). В умовах проведення розкладу-ресинтезу ($P(\text{H}_2)=5$ МПа, $T=623$ К та $P(\text{H}_2)=0,5$ МПа, $T=653$ К, відповідно) композитів доброю стабільністю характеризуються добавки TiO_2 , TiN та TiC , тоді як добавка TiF_4 перетворюється у LiF та TiB_2 . Утворення останнього сприяє гетерогенній нуклеації MgB_2 і зростанню площі міжфазної межі $\text{LiBH}_4/\text{MgH}_2$ в результаті утворення дрібніших зерен. Найбільший вплив добавки на кінетику поглинання/виділення газоподібного водню виявлено для композиту $2\text{LiH-MgB}_2\text{-}0.1\text{TiO}_2$ (12/8 год для завершення процесу проти 20/120 год без каталізатора). При цьому високе значення ГВСЄ ($\approx 8,1$ мас.% H_2) досягалося протягом кожного з п'яти здійснених циклів розкладу-ресинтезу.
5. Вперше здійснено на практиці та підтверджено сучасними методами часткове заміщення атомів Гідрогену на Флуор в аніоні $[\text{BH}_4]^-$:

- методом X-променевої абсорбційної спектроскопії якісно підтверджено, що поряд з накопиченням LiBH_4 і MgF_2 , як основних продуктів гідрування композиту LiF-MgB_2 , в реакційній суміші має місце утворення сполук типу $\text{LiBH}_{4-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 4$);
 - вперше шляхом механо-хімічного помолу суміші KBH_4 і KBF_4 у мольному співвідношенні 3:1 та 1:1 було синтезовано сполуки типу $\text{KBH}_{4-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 4$). Наявність у реакційній суміші аніонів $[\text{BH}_4]^-$, $[\text{BH}_3\text{F}]^-$, $[\text{BH}_2\text{F}_2]^-$ та $[\text{BHF}_3]^-$ експериментально доведено методами ^1H , ^{11}B і ^{19}F NMR, ^{11}B 3QMAS NMR і CP спектроскопії;
 - встановлено, що результатом утворення розкладу фторидоборогідридів є зменшення температури розкладу композиту $3\text{KBH}_4\text{-KBF}_4$ на ≈ 50 та 160 К порівняно з індивідуальними KBF_4 та KBH_4 . Водночас за таких умов величина ГВСС не перевищує 3 мас.% H_2 , а сама реакція виділення водню є необоротною;
 - Показано, що на сьогодні єдиним методом, який однозначно може підтвердити утворення та ідентифікувати аніони $[\text{BH}_{4-x}\text{F}_x]^-$ ($0 < x < 4$) є метод ^{11}B і ^{19}F NMR спектроскопії. З огляду на високу реакційну здатність, ізоструктурність фаз та близькість параметрів кристалічної ґратки борогідридів, борогідридофторидів та борофторидів для їх ідентифікації дифракційні методи в більшості випадків є неефективними.
6. Показано, що за значенням ГВСС та температури розкладу композитів складу $2\text{LiH-MgB}_2\text{-}0.1\text{Ti}_{\text{доб}}$ (ГВСС $\approx 7,5\text{--}8,1$ мас.% H_2 при 653 К) та LiH-LiF-MgB_2 (ГВСС $\approx 6,7\text{--}7,0$ мас.% H_2 при 663 К), практично наближаються до вимог сформульованих Департаментом енергетики США (ГВСС ≥ 9 мас.% H_2 при $373\text{--}473$ К) щодо водень-акумуляюючих матеріалів для паливних елементів. За певної модифікації хімічного складу та оптимізації морфології, а саме введення борогідридів в інертні нанопористі ($0,2\text{--}2,0$ нм) каркаси, такі нанокompозити можуть стати ефективними водень-акумуляюючими матеріалами для паливних елементів.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Ti-Ni alloys as MH electrodes in Ni-MH accumulators / **I. Saldan**, R. Burtovyy, H. Becker, V. Ader, Ch. Wöll // Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – Vol. 33, Is. 23. – P. 7177–7184.

Особистий внесок здобувача: синтез водень-акумуляюючих матеріалів та їх гідрування, розрахунок ентальпії реакції гідрування та електрохімічної ємності, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті.

2. Surface of Ti-Ni alloys after their preparation / **I. Saldan**, J. Frenzel, O. Shekhah, R. Chelmowski, A. Birkner, Ch. Wöll // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 470, – Iss. 1-2. – P. 568–573.

Особистий внесок здобувача: синтез водень-акумуляуючих матеріалів, приготування зразків для дослідження методами АФМ, СЕМ і ТЕМ, участь в обговоренні всіх одержаних результатів та написання статті.

3. **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.

Особистий внесок здобувача: самостійне написання статті.

4. Nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ prepared by direct melt infiltration into nanoporous materials / R. Gosalawit-Utke, T.K. Nielsen, **I. Saldan**, Y. Cerenius, T.R. Jensen, T. Klassen, M. Dornheim // Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115, – Is. 21. – P. 10903–10910.

Особистий внесок здобувача: синтез нанокompозитів, експериментальна робота на синхротронному прискорювачі електронів по *in situ* дослідженню дифракції X-променів, аналіз одержаних експериментальних даних та розрахунки на їх основі разом з співавторами.

5. Enhanced hydrogen uptake/release in 2LiH-MgB_2 with titanium additives / **I. Saldan**, R. Campesi, O. Zavorotynska, G. Spoto, M. Baricco, A. Arendarska, K. Taube, M. Dornheim // Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – Vol. 37, Is. 2. – P. 1604–1612.

Особистий внесок здобувача: синтез нанокompозитів та їх гідрування, модифікація композиту домішками, порівняльний аналіз кінетичних кривих реакції гідрування, аналіз одержаних результатів з співавторами.

6. $2\text{LiBH}_4 - \text{MgH}_2$ in Resorcinol – Furfural Carbon Aerogel Scaffold for Reversible Hydrogen Storage / R. Gosalawit-Utke, T.K. Nielsen, K. Pranzas, **I. Saldan**, C. Pistidda, F. Karimi, J. Skibsted, T.R. Jensen, T. Klassen, M. Dornheim // Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116, Is. 1. – P. 1526–1534.

Особистий внесок здобувача: вибір та синтез органічних нанокаркасів, синтез нанокompозитів, експериментальна робота на синхротронному прискорювачі електронів по *in situ* дослідженню дифракції X-променів, аналіз одержаних експериментальних даних та розрахунки на їх основі разом з співавторами.

7. Influence of stoichiometry on the hydrogen sorption behavior in the LiF-MgB_2 system / **I. Saldan**, R. Gosalawit-Utke, C. Pistidda, U. Bösenberg, M. Schulze, T.R. Jensen, K. Taube, M. Dornheim, T. Klassen // Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116, Is. 12. – P. 7010–7015.

Особистий внесок здобувача: синтез нанокompозитів та їх гідрування, проведення термогравіметричних та калориметричних досліджень, аналіз кінетичних кривих оборотної реакції розкладу нанокompозитів, дослідження *in situ* дифракції X-променів на синхротронному прискорювачі електронів, аналіз одержаних результатів разом з співавторами.

8. $3\text{CaH}_2+4\text{MgB}_2+\text{CaF}_2$ Reactive Hydride Composite as a Potential Hydrogen Storage Material: Hydrogenation and Dehydrogenation Pathway / K. Suarez Alcantara, J.M. Ramallo-Lopez, U. Bösenberg, **I. Saldan**, C. Pistidda, F.G. Requejo, T.R. Jensen, Y. Cerenius, M. Sørby, J. Avila, J. Bellosta von Colbe, K. Taube, T. Klassen, M. Dornheim // Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116, Is. 12. – P. 7207–7212.

Особистий внесок здобувача: синтез нанокompозитів та їх гідрування, Дослідження *in situ* дифракції Х-променів на синхротронному прискорювачі електронів, участь у загальній дискусії щодо отриманих результатів.

9. NEXAFS study of 2LiF–MgB₂ composite / **I. Saldan**, J.M. Ramallo-López, F.G. Requejo, K. Suarez-Alcantara, J. Bellosta von Colbe, J. Avila. // Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – Vol. 37, Is. 13. – P. 10236–10239.

Особистий внесок здобувача: синтез нанокompозитів та їх гідрування. Дослідження *in situ* дифракції Х-променів та Х-променевої абсорбції на синхротронному прискорювачі електронів, аналіз одержаних результатів разом з співавторами.

10. Nanocconfined 2LiBH₄–MgH₂ for Reversible Hydrogen Storages: Reaction Mechanisms, Kinetics and Thermodynamics / R. Gosalawit–Utke, C. Milanese, T.K. Nielsen, F. Karimi, **I. Saldan**, K. Pranzas, T.R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim // Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38, Is. 4. – P. 1932–1942.

Особистий внесок здобувача: синтез нанокompозитів та їх гідридів, розрахунок ентальпії реакції гідрування та енергії активації, аналіз одержаних результатів та участь в обговоренні з співавторами.

11. Structural and spectroscopic characterization of potassium fluoroborohydrides / R.H. Heyn, **I. Saldan**, M.H. Sørby, C. Frommen, A.M. Bougza, H. Fjellvåg, B.C. Hauback // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – Vol. 15, Is. 27. – P. 11226–11230.

Особистий внесок здобувача: синтез нанокompозитів та їх гідрування, проведення Х-променевої дифракції, калориметрії та термогравіметрії, аналіз одержаних результатів разом з співавторами.

12. Hydrogen sorption in the LiH–LiF–MgB₂ 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.

Особистий внесок здобувача: синтез нанокompозитів та їх гідрування, дослідження *in situ* дифракції Х-променів на синхротронному прискорювачі електронів, отримання кінетичних кривих сорбції-десорбції водню, аналіз одержаних результатів разом з співавторами.

13. Structural changes observed during the reversible hydrogenation of Mg(BH₄)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.

Особистий внесок здобувача: синтез нанокompозитів та їх гідридів. Дослідження *in situ* дифракції Х-променів та Х-променевої абсорбції на синхротронному прискорювачі електронів, запис ІЧ- та ЯМР спектрів та їх порівняльний аналіз, обробка та інтерпретація даних Х-променевої абсорбції, аналіз всіх одержаних результатів разом з співавторами.

14. **Saldan I.** Thermodynamics of hydrogen gas–solid reaction / **I. Saldan** // Proceedings of the Shevchenko Scientific Society. Chemistry Sciences. – 2014. – Vol. 40. – P. 106–115.

Особистий внесок здобувача: самостійне написання статті.

15. Characterization of metal hydrides by in-situ XRD / U. Bösenberg, C. Pistidda, M. Tolkiehn, N. Busch, **I. Saldan**, K. Suarez-Alcantara, A. Arendarska, T. Klassen, M. Dornheim // Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39, Is. 18. – P.9899–9903.

Особистий внесок здобувача: участь у конструюванні, вдосконаленні та розробці методики використання комірки для *in situ* досліджень дифракції Х-променів, тестування основних параметрів реакції гідрування, участь в обговоренні методики.

16. Hydrogen cycling in γ -Mg(BH₄)₂ with cobalt-based additives / O. Zavorotynska, **I. Saldan**, S.Hino, T.D. Humphries, S. Deledda, B.C. Hauback // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3. – P. 6592–6602.

Особистий внесок здобувача: синтез нанокompозитів та їх гідридів. модифікація нанокompозитів добавками, дослідження *in situ* дифракції Х-променів та Х-променевої абсорбції на синхротронному прискорювачі електронів, обробка та нормалізація спектрів Х-променевої абсорбції та ІЧ-спектроскопії, аналіз одержаних результатів разом з співавторами.

17. Synthesis and thermal decomposition of Mg(BH₄)₂–TMO (TMO = TiO₂; ZrO₂; Nb₂O₅; MoO₃) composites / **I. Saldan**, I. Llamas-Jansa, S. Hino, C. Frommen, B.C. Hauback // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 77, Special Issue. – P. 012041–012047.

Особистий внесок здобувача: синтез нанокompозитів, експеримент дифракції Х-променів, а також проведення термогравіметричних і калориметричних досліджень, аналіз одержаних результатів разом з співавторами.

18. Synchrotron diffraction studies of hydrogen absorption/desorption on CaH₂+MgB₂ reactive hydride composite mixed with fluorinated compounds / K. Suarez-Alcantara, M.H. Sørby, C. Pistidda, F. Karimi, **I. Saldan**, B.C. Hauback, T. Klassen, M. Dornheim // Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119, Is. 21. – P. 11430–11437.

Особистий внесок здобувача: синтез нанокompозитів, дослідження *in situ* дифракції Х-променів та Х-променевої абсорбції на синхротронному прискорювачі електронів, обговорення всіх експериментальних результатів разом з співавторами.

19. Hydrogen storage properties of γ -Mg(BH₄)₂ modified by MoO₃ and TiO₂ / **I. Saldan**, C. Frommen, I. Llamas-Jansa, G.N. Kalantzopoulos, S. Hino, B. Arstad, R. Heyn, O. Zavorotynska, S. Deledda, M.H. Sørby, H. Fjellvåg, B.C. Hauback // Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40, Is. 36. – P. 12286–12293.

Особистий внесок здобувача: розробка методу приготування нанокompозитів. модифікація нанокompозиту вибраними добавками, проведення термогравіметричних та калориметричних досліджень, аналіз продуктів реакції

в кристалічному, аморфному та газоподібному стані, обговорення одержаних результатів разом з співавторами.

20. Combined X-ray and Raman studies on the effect of cobalt additives on the decomposition of magnesium borohydride / O. Zavorotynska, S. Deledda, J.G. Vitillo, **I. Saldan**, M.N. Guzik, M. Baricco, J. Walmsley, J. Muller, B.C. Hauback // *Energies*. – 2015. – Vol. 8. – P. 9173–9190.

Особистий внесок здобувача: Підготовка експерименту до одночасного зчитування експериментальних даних трьома різними методами: раманівською спектроскопією, X-променевою абсорбцією та дифракцією, аналіз одержаних результатів разом з співавторами.

21. On the hydrogenation of a NaH/AlB₂ mixture / K. Suárez-Alcántara, U. Bösenberg, **I. Saldan**, T. Klassen, M. Dornheim // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119, Is. 40. – P. 22826–22831.

Особистий внесок здобувача: синтез нанокompозитів та їх гідрування, проведення X-променевої дифракції для визначення механізму процесу розкладу, аналіз одержаних результатів разом з співавторами.

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

Особистий внесок здобувача: самостійне написання статті.

23. Hydrogenation Study of NaF/NaH/MgB₂ Reactive Hydride Composites / J. Carrillo-Bucio, **I. Saldan**, C. Pistidda, F. Karimi, K. Suárez-Alcántara, M. Dornheim, T. Klassen // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Vol. 121, Is. 7. – P. 4093–4102.

Особистий внесок здобувача: синтез нанокompозитів та їх гідрування, аналіз продуктів реакції розкладу методами X-променевої дифракції та ІЧ-спектроскопії, визначення ступеня можливого заміщення атома Гідрогену на Флуор, аналіз одержаних результатів роботи разом з співавторами.

24. Decomposition of tert-butyl hydroperoxide in the presence of selected initiators and catalysts / O. Makota, Y. Trach, **I. Saldan**, E. Evers, V.N. Kalevaru, A. Martin // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2018. – Vol. 12. – P. 154–157.

Особистий внесок здобувача: Обробка експериментальних даних щодо каталітичної активності, переклад рукопису, участь в обговоренні всіх результатів роботи разом з співавторами.

25. Coordination of rare earth element cations on the surface of silica-derived nanoadsorbents / E. Polido Legaria, **I. Saldan**, P. Svedlindh, E. Wetterskog, K. Gunnarsson, V. Kessler, G. Seisenbaeva // *Dalton Transactions*. – 2018. – Vol. 47. – P. 1312–1320.

Особистий внесок здобувача: розрахунок локальної хімічної структури для комплексних сполук рідкісно-земельних металів, обробка експериментальних даних отриманих на синхротронному прискорювачі електронів методом X-променевої абсорбційної спектроскопії, участь в обговоренні всіх результатів роботи разом з співавторами.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Reaction mechanism and kinetics of MgH_2 /Borohydrides based reactive hydride composites / M. Dornheim, U. Bösenberg, C. Pistidda, C. Bonatto-Minella, R. Gosalawit, **I. Saldan**, K. Suarez, M. Schulze, G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann // 12th International Symposium “Metal-Hydrogen System. Fundamentals and Applications”: Book of Abstracts, Moscow (Russia), 19–23 July 2010. – Moscow, 2010. – P. 31. (Усна доповідь).
2. Possible fluorine substitution for H atoms in $\text{Li}[\text{BH}_4]$ and LiH during hydrogen absorption/desorption / **I. Saldan**, J. Bellosta von Colbe, K. Suarez, R. Gosalawit, C. Pistidda, U. Bösenberg, M. Schulze, T. Klassen, T. Jensen, Y. Cerenius, K. Taube, M. Dornheim // 12th International Symposium “Metal-Hydrogen System. Fundamentals and Applications”: Book of Abstracts, Moscow (Russia), 19–23 July 2010. – Moscow, 2010. – P. 241. (Стендова доповідь).
3. Catalytic effect on hydrogen absorption-desorption for mixture 2LiH with MgB_2 by titanium additives / **I. Saldan**, U. Bösenberg, O. Zavorotynska, C. Pistidda, R. Campesi, E. Welter, F. Dolci, P. Moretto, G. Spoto, M. Baricco, J. Bellosta von Colbe, K. Taube, M. Dornheim // E-MRS Fall Meeting on Novel Materials for Alternative Energy Sources: Hydrogen Technology, Fuel Cells and Lithium Batteries: Book of Abstracts, Warsaw (Poland), 13–17 September 2010. – Warsaw, 2010. – P. 3. (Усна доповідь).
4. Reactive Hydride Composites / T. Klassen, U. Bösenberg, C. Pistidda, C. Bonatto Minella, R. Gosalawit, **I. Saldan**, K. Suarez, M. Peschke, G. Barkhordarian, R. Bormann, M. Dornheim // 5th International symposium Hydrogen & Energy: Book of Abstracts, Stoos (Switzerland), 23–28 January 2011. – Stoos, 2011. – P. 16. (Усна доповідь).
5. Influence of transition metal oxides on $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ decomposition / **I. Saldan**, I. Llamas-Jansa, G. Kalantzopoulos, S. Hino, C. Frommen, B. Hauback // International Conference: Materials for Hydrogen Storage – Future Perspectives?: Book of Abstracts, Hurtigruten MS Trollfjord (Norway), 14–18 June 2012. – Kjeller, 2012. – P. 53. (Усна доповідь).
6. Characterization of hydrogen storage materials both at the laboratory level and at the scale for prototype tanks / M. Dornheim, J. Bellosta von Colbe, J. Jepsen, G. Lozano, C. Pistidda, F. Karimi, C. Minella, R. Gosalawit, **I. Saldan**, K. Taube, T. Klassen // 27th European Crystallographic Meeting.: Book of Abstracts, Bergen (Norway), 6–11 August 2012. – Bergen, 2012. – P. 49. (Усна доповідь).
7. Nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{--MgH}_2$ in Nanoporous Carbon Aerogel Scaffolds for Reversible Hydrogen Storages / R. Gosalawit-Utke, T. Nielsen, C. Milanese, **I. Saldan**, D. Laipple, T.R. Jensen, T. Klassen, M. Dornheim // 13th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Book of Abstracts, Kyoto (Japan), 21–26 October 2012. – Kyoto, 2012. – P. 340. (Усна доповідь).
8. Modern techniques of the surface analysis for nanocomposites / **I. Saldan**, Yu. Semenyuk, O. Pereviznyk, O. Reshetnyak // International Research and

- Practice Conference: “Nanotechnology and Nanomaterials”: Book of Abstracts, Bukovel (Ukraine), 29 August–1 September 2013. – Kyiv, 2013. – P. 249–250. (Усна доповідь).
9. Effect of Co additives on hydrogen sorption in $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ / O. Zavorotynska, S. Hino, **I. Saldan**, T. Humphries, S. Deledda, B.C. Hauback // FCH JU projects on hydrogen storage Joint Workshop: Book of Abstracts, Tenerife (Spain), 2 October 2013. – Santa Cruz, 2013. – P. 28. (Стендова доповідь).
 10. Additives in magnesium borohydride: local structure and effect on reversibility / O. Zavorotynska, **I. Saldan**, S. Hino, S. Deledda, B.C. Hauback // 14th International Symposium on Metal Hydrogen Systems.: Book of Abstracts, Manchester (UK), 20–25 July 2014. – Manchester, 2014. – P. 209. (Усна доповідь).
 11. Synthesis of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -TMO (TMO = TiO_2 ; ZrO_2 ; Nb_2O_5 ; MoO_3) composites and their hydrogen desorption / **I. Saldan**, I. Llamas-Jansa, S. Hino, C. Frommen, B.C. Hauback // International Symposium RCBJSF-2014-FM&NT: Book of Abstracts, Riga (Latvia), 29 September–2 October. – Riga, 2014. – P. 409. (Стендова доповідь).
 12. Decomposition of Magnesium Borohydride with Cobalt Additives: An in-situ Synchrotron X-ray Study Combined with Raman Spectroscopy / O. Zavorotynska, M.N. Guzik, J.G. Vitillo, **I. Saldan**, S. Deledda, B.C. Hauback // The Norwegian Synchrotron- and Neutron User Meeting 2015: Book of Abstracts, Stavanger (Norway), 19–20 January 2015. – Stavanger, 2015. – P. 74. (Стендова доповідь).
 13. Reversible hydrogen sorption for the infiltrated magnesium borohydride / C. Milanese, A. Girella, **I. Saldan**, M. Rueda Noriega, A. Martin, A. Marini // 42th Annual Meeting on the Physical Chemistry Division of SCI: Book of Abstracts, Catania (Italy), 14–18 September 2015. – Catania, 2015. – P. 98. (Стендова доповідь).
 14. Reversible hydrogen sorption for the infiltrated magnesium borohydride / **I. Saldan**, C. Milanese, A. Girella, M. Rueda, A. Martin, Ya. Kovalyshyn, O. Reshetnyak, V. Marzaroli, E. Cabrini, P. Pallavicini, A. Marini // 8th International Symposium FM&NT: Book of Abstracts, Vilnius (Lithuania), 5–8 October 2015. – Vilnius, 2015. – P. 71. (Усна доповідь).
 15. Reversible hydrogen sorption for the infiltrated magnesium borohydride / C. Milanese, **I. Saldan**, A. Girella, G. Valsecchi, E. Cabrini, P. Pallavicini, P. Galinetto, M. Rueda Noriega, A. Martin, D. Pontiroli, M. Gaboardi, G. Magnani, M. Riccò, A. Marini // 10th International Symposium “Hydrogen & Energy”: Book of Abstracts, Sendai (Japan), 21–26 February 2016. – Sendai, 2016. – P. 20. (Стендова доповідь).
 16. **Saldan I.** Hydrogen storage materials based on magnesium borohydride / **I. Saldan**, C. Milanese, V. Kessler // 7th International Conference on Hydrogen Technologies: Book of Abstracts, Prague (Czech Republic), 6–8 April 2016. – Prague, 2016. – P. 43. (Усна доповідь).
 17. Improvement properties in the composite magnesium borohydride infiltrated in silica aerogel / M. Rueda, L.M. Sanz-Moral, **I. Saldan**, A. Girella, C.

- Milanese, Á. Martín // 15th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Book of Abstracts, Interlaken (Switzerland), 7–12 August 2016. – Interlaken, 2016. – P. 1. (Усна доповідь).
18. **Салдан І.** Поведінка домішок у реакціях розкладу борогідриду магнію / **І. Салдан** // Звітна наукова конференція Львівського національного університету ім. І.Франка за 2016 рік: Тези доповідей, Львів, 2–8 лютого 2017. – Львів, 2017 – С. 6– 7. (Усна доповідь).
 19. **Saldan I.** Nanoconfinement for metal borohydrides / **I. Saldan** // 9th International Symposium FM&NT: Book of Abstracts, Tartu (Estonia), 24–27 April 2017. – Tartu, 2017. – P. 63. (Усна доповідь).
 20. **Салдан І.** Синтез і розклад гідридних реакційних композитів на основі борогідриду літію / **І. Салдан, О. Решетняк** // 16^{та} наукова конференція “Львівські хімічні читання”: Тези доповідей, Львів, 28–31 травня 2017. – Львів, 2017. – С. 3. (Усна доповідь).
 21. **Saldan I.** Catalyst screening for a improved hydrogen reversible sorption in magnesium borohydride / **I. Saldan, O. Reshetnyak** // 14th International Conference on Functional and Nanostructured Materials: Book of Abstracts, Lviv (Ukraine), 25–26 September 2017. – Lviv, 2017. – P. 138. (Усна доповідь).
 22. **Салдан І.** Механізм реакцій розкладу нанокompозитів на основі борогідриду магнію / **І. Салдан, О. Решетняк** // Звітна наукова конференція Львівського національного університету ім. І.Франка за 2017 рік: Тези доповідей, Львів, 1–7 лютого 2018. – Львів, 2018 – С. 1. (Усна доповідь).
 23. **Saldan I.** Nanocomposites based on metal borohydrides for reversible hydrogen sorption / **I. Saldan** // 6th International Research and Practice Conference: “Nanotechnology and Nanomaterials”: Book of Abstracts, Kyiv (Ukraine), 27–30 August 2018. – Kyiv, 2018. – P. 124. (Усна доповідь).
 24. Microporous organic polymers as room temperature hydrogen storage materials / **I. Saldan, Y. Stetsiv, V. Makogon, Y. Kovalyshyn, M. Yatstyshyn, O. Reshetnyak** // 6th International Research and Practice Conference: “Nanotechnology and Nanomaterials”: Book of Abstracts, Kyiv (Ukraine), 27–30 August 2018. – Kyiv, 2018. – P. 125. (Стендова доповідь).

АНОТАЦІЯ

Салдан І.В. Механізм реакцій розкладу нанокompозитів на основі борогідридів магнію та літію. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Львівський національний університет імені Івана Франка МОН України, Львів, 2018.

Дисертаційна робота присвячена вивченню механізмів реакцій розкладу-ресинтезу борогідридів Магнію та Літію та композитів на їхній основі. Вперше проведено інфільтрацію Магній борогідриду з його розчину та протестовано інфільтровані зразки щодо особливостей їх термічного розкладу. Для γ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ інфільтрованого у мезопористий кремнезем було показано

можливість оборотності реакції розкладу при $T \approx 673$ К зі значенням водень-сорбційної ємності ≥ 3 мас.% H_2 , що у перерахунку на чистий γ - $Mg(BH_4)_2$ становить >9 мас.% H_2 . Термічний розклад α - $Mg(BH_4)_2$ інфільтрованого у мезопористий анатаз відбувався в температурному інтервалі 300–600 К. Аналіз залишкових газів підтвердив виділення чистого газоподібного водню тільки при $T < 500$ К, а при $T > 500$ К – суміш газів (H_2 , B_2H_6 та CO). Присутність на поверхні мезопористого анатазу наночастинок нікелю впливала на кінетику реакції розкладу, до того ж на окремі стадії процесу. За допомогою X-променевої абсорбційної спектроскопії вперше доведено, що для всіх композитів $Mg(BH_4)_2$ - $Ni_{\text{доб}}$ ($Ni_{\text{доб}} = Ni_{\text{нано}}$; $NiCl_2$; NiF_2 ; Ni_3B) після їх розкладу-ресинтезу утворюється нова сполука Нікелю з локальною структурою дуже схожою до аморфного Ni_3B . Аналіз поведінки сполук Кобальту для композитів $Mg(BH_4)_2$ - $Co_{\text{доб}}$ ($Co_{\text{доб}} = CoF_3$; Co_2B ; $CoCl_2$; Co_3O_4) протягом циклів розклад-ресинтез методом X-променевої абсорбційної спектроскопії засвідчив про те, що такі $Co_{\text{доб}}$ утворюють нову хімічну сполуку Кобальту, яка нагадує Co_2B . Детальний аналіз реакції розкладу композитів $Mg(BH_4)_2$ - X ($X = TiO_2$; MoO_3 обидва нанопорошки) зроблений методами диференційної скануючої калориметрії, термогравіметричного аналізу і температурно програмованої десорбції підтвердив суттєвий вплив цих оксидних добавок та їхнього ступеня дисперсності на можливість зменшення значення T_d композиту.

Введення реакційного гідридного композиту $2LiBH_4$ - MgH_2 у резорцин формальдегідний чи резорцин фурфурольний аерогелі вперше реалізовано шляхом інфільтрації розплаву. Показано, що швидкість розкладу такого nanoобмеженого композиту зростає у два рази порівняно з об'ємним аналогом. Вперше експериментально підтверджено зростання швидкості виділення водню у 10-30 разів, а поглинання водню – у 5 разів для композитів $2LiH$ - MgB_2 - $0.1Ti_{\text{доб}}$ ($Ti_{\text{доб}} = TiF_4$, TiO_2 , TiN , TiC). Найбільший вплив на кінетику реакції взаємодії з газоподібним воднем виявлено для композиту $2LiH$ - MgB_2 - $0.1TiO_2$, до того ж його значення водень-сорбційної ємності залишалось $\approx 8,1$ мас.% H_2 протягом 5-ти циклів розклад-ресинтез. Вперше було одержано спектри X-променевої абсорбційної спектроскопії K-рівня Бору (193 eV) для композиту $2LiF$ - MgB_2 . Результати чітко вказують на присутність нової сполуки типу $LiBH_{4-x}F_x$ ($0 < x < 4$). Шляхом механо-хімічного помолу двох сполук KBH_4 і KBF_4 у мольних співвідношеннях 3:1 і 1:1 вперше було синтезовано сполуки типу $KBH_{4-x}F_x$ ($0 < x < 4$) з кристалічною структурою як для сполуки KBH_4 . Методами 1H , ^{11}B і ^{19}F NMR, ^{11}B 3QMAS NMR і CP експериментально доведено наявність тетраєдрів $[BH_{4-x}F_x]^-$ ($0 < x < 4$) у продуктах такого синтезу. На практиці показано, що термічний розклад помеленої суміші $3KBH_4$ - KBF_4 відбувається при значенні T на ≈ 50 К нижче ніж для чистої сполуки KBF_4 і на ≈ 160 К – ніж для KBH_4 . Знайдено, що для потрійного композиту LiH - LiF - MgB_2 поглинання-виділення газоподібного водню є повністю оборотним при значенні водень-сорбційної ємності $\approx 7,0$ мас.% H_2 . Механізм реакції поглинання водню для такого композиту можна розглядати як накладання двох процесів, а саме реакції поглинання водню для подвійних композитів $2LiH$ - MgB_2 і $2LiF$ - MgB_2 . Для композиту LiH - LiF - MgB_2 після термічної обробки у середовищі водню

методом ^{19}F MAS NMR вперше чітко підтверджено існування сполук типу $\text{LiBH}_{4-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 4$).

Ключові слова: борогідриди, поліборани, нанокompозити, нанообмеження, термічний розклад-ресинтез, механізм реакції, енергія активації, водень-сорбційна ємність, фізичні методи дослідження.

АННОТАЦІЯ

Салдан І.В. Механізм реакцій розкладання нанокompозитів на основі борогідридів магнія і літія. – Кваліфікаційна научна робота на правах рукопису.

Дисертація на соискание научної ступені доктора хімічних наук по спеціальності 02.00.04 – фізическа хімія. – Львівський національний університет імені Івана Франка МОН України, Львів, 2018.

Дисертаційна робота посвячена изучению механизма реакций разложения нанокompозитов на основе борогідридів магнія і літія. Вперше проведено інфільтрацію магній борогідрида с его раствора и протестировано інфільтрованні образці касательно особенностей их терміческого разложения. Для $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ інфільтрованного в мезопористый кремнезём было показано возможность обратимости реакции разложения при $T \approx 673$ К с значением водород-сорбционной ёмкости ≥ 3 масс.% H_2 , что в пересчете на чистый $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ составляет > 9 масс.% H_2 . Терміческое разложение $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ інфільтрованного в мезопористый анатаз происходило в температурном интервале 300–600 К. Анализ остаточных газов подтвердил выделение чистого газообразного водорода только при $T < 500$ К, а при $T > 500$ К – газовую смесь (H_2 , B_2H_6 и CO). Присутствие на поверхности мезопористого анатаза наночастиц никеля влияло на кинетику реакции разложения, к тому же на отдельные стадии процесса. С помощью X-лучевой абсорбционной спектроскопии вперше подтверждено, что для всех композитов $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-Ni}_{\text{доб}}$ ($\text{Ni}_{\text{доб}} = \text{Ni}_{\text{нано}}$; NiCl_2 ; NiF_2 ; Ni_3B) после их разложения-ресинтеза образуется новое соединение никеля с локальной структурой очень похожей на аморфный Ni_3B . Анализ поведения соединений Кобальта для композитов $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-Co}_{\text{доб}}$ ($\text{Co}_{\text{доб}} = \text{CoF}_3$; Co_2B ; CoCl_2 ; Co_3O_4) на протяжении циклов разложение-ресинтез методом X-лучевой абсорбционной спектроскопии засвидетельствовал о том, что такие $\text{Co}_{\text{доб}}$ образуют новое химическое соединение Кобальта, которое напоминает Co_2B . Детализированный анализ реакции разложения композитов $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-X}$ ($\text{X} = \text{TiO}_2$; MoO_3 (оба нанопорошки) произведён методами дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа и температурно программированной десорбции подтвердил существенное влияние таких оксидных добавок и их степени дисперсности на возможность уменьшения значения T_d композита.

Введение реакционного гидридного композита $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ в резорцин формальдегидный или резорцин фурфурольный аерогели вперше реализовано путем инфильтрации расплава. Показано, что скорость

разложения такого нанограниченного композита возрастает у два раза сравнительно с объёмным аналогом. Впервые экспериментально подтверждено возрастание скорости выделения водорода у 10-30 раз, а поглощение водорода – у 5 раз для композитов $2\text{LiH-MgB}_2-0.1\text{Ti}_{\text{доб}}$ ($\text{Ti}_{\text{доб}} = \text{TiF}_4, \text{TiO}_2, \text{TiN}, \text{TiC}$). Наибольшее влияние на кинетику реакции взаимодействия с газообразным водородом выявлено для композита $2\text{LiH-MgB}_2-0.1\text{TiO}_2$, к тому же его значения водород-сорбционной ёмкости оставалось $\approx 8,1$ масс.% H_2 на протяжении 5-ти циклов разложения-ресинтез. Впервые было получено спектры X-лучевой абсорбционной спектроскопии *K*-уровня Бора (193 eV) для композита 2LiF-MgB_2 . Результаты четко указывают на присутствие нового соединения типа $\text{LiBH}_{4-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 4$). Путем механо-химического помола двоих соединений KBH_4 и KBF_4 в мольных соотношениях 3:1 и 1:1 впервые было синтезировано соединения типа $\text{KBH}_{4-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 4$) с кристаллической структурой как для соединения KBH_4 . Методами ^1H , ^{11}B и ^{19}F NMR, ^{11}B 3QMAS NMR и CP экспериментально подтверждено наличие тетраэдров $[\text{BH}_{4-x}\text{F}_x]^-$ ($0 < x < 4$) в продуктах такого синтеза. На практике показано, что термическое разложение помолотой смеси $3\text{KBH}_4\text{-KBF}_4$ происходит при значении T на ≈ 50 К ниже чем для чистого соединения KBF_4 и на ≈ 160 К – чем для KBH_4 . Найдено, что для тройного композита LiH-LiF-MgB_2 поглощение-выделение газообразного водорода есть полностью обратимым при значении водород-сорбционной ёмкости $\approx 7,0$ мас.% H_2 . Механизм реакции поглощения водорода для такого композита можно рассматривать как наложение двух процессов, то есть реакции поглощения водорода для двойных композитов 2LiH-MgB_2 и 2LiF-MgB_2 . Для композита LiH-LiF-MgB_2 после термической обработки в среде водорода методом ^{19}F MAS NMR впервые четко подтверждено существование соединений типа $\text{LiBH}_{4-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 4$).

Ключевые слова: борогидриды, полибораны, нанокompозиты, нанограничение, термическое разложение-ресинтез, механизм реакции, энергия активации, водород-сорбционная ёмкость, физические методы исследования.

SUMMARY

Saldan I.V. Reaction mechanism of the decomposition of nanocomposites based on magnesium and lithium borohydrides. – Qualification scientific work on the rights of manuscript.

Thesis for a scientific degree of Doctor of Chemical Sciences in speciality 02.00.04 – Physical Chemistry. – Ivan Franko National University of Lviv MES of Ukraine, Lviv, 2018.

The dissertation is dedicated to the study of the mechanism of nanocomposites decomposition reactions based on magnesium and lithium borohydrides. Infiltration of magnesium borohydride from its solution, as well as testing of the infiltrated samples in terms of thermal decomposition were conducted for the first time. For $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ infiltrated into mesoporous silica, the possibility of the reversibility of the

decomposition reaction at $T \sim 673$ K with the value of the hydrogen storage capacity (≥ 3 wt.% H_2) was shown, which, if transferred into pure γ - $Mg(BH_4)_2$, is $>9\%$ wt.% H_2 . The thermal decomposition of α - $Mg(BH_4)_2$ infiltrated into mesoporous anatase occurred mainly within the region of 300-600 K. Analysis of the residual gases confirmed the release of pure gaseous hydrogen only at $T < 500$ K, and of the mixture of gases (H_2 , B_2H_6 and CO) – at $T > 500$ K. The results of XPS for α - $Mg(BH_4)_2$ infiltrated into mesoporous anatase confirm the presence of boron atoms with $1s$ spin in B_2O_3 or H_3BO_3 compounds, as well as in anion $[BH_4]^-$. This means that at the depth up to 10 nm, along with magnesium borohydride, products of its chemical interaction with residual amounts of oxygen were present. For the anatase surface with nickel coating Ni and NiO signals were found using the XPS method, which confirms the possibility of oxidation of 20-nm nickel film in the open air. Presence of nickel nanoparticles on the mesoporous anatase surface influenced the kinetics of the decomposition reaction, and also some stages of the process. Using XAS spectroscopy it was proved for the first time that for all $Mg(BH_4)_2-Ni_{add}$ ($Ni_{add} = Ni_{nano}$; $NiCl_2$; NiF_2 ; Ni_3B) composites after their decomposition-resynthesis a new nickel compound was formed, with the local structure that is very similar to amorphous Ni_3B . In addition, the results of ^{11}B -NMR spectroscopy show that anion $[B_3H_8]^-$ is the main product of the decomposition of $Mg(BH_4)_2-Ni_{add}$ composites, and anion $[B_{10}H_{10}]_2^-$ appeared to be the only intermediate the content of which increases after resynthesis reaction. Analysis of the behavior of cobalt compounds for $Mg(BH_4)_2-Co_{add}$ ($Co_{add} = CoF_3$; Co_2B ; $CoCl_2$; Co_3O_4) composites during decomposition-resynthesis cycles using XAS method testified that such Co_{add} form a new chemical compound of cobalt, which resembles Co_2B . A detailed analysis of the decomposition reaction of $Mg(BH_4)_2-X$ ($X = TiO_2$; MoO_3 both nanopowders) composites made using DSC, TGA and TPD methods confirmed the essential influence of these oxides additives and their dispersity level on possibility of reduction of the T_d value. The study of hydrogen desorption-absorption for $Mg(BH_4)_2-TiO_2$ composite and analysis of its solid decomposition products showed that in addition to $Mg(B_3H_8)_2$ compound, stable polyborates of magnesium MgB_nH_n ($n=10;12$) also present. Nevertheless, complete reversibility of decomposition reaction for $Mg(BH_4)_2-TiO_2$ composite, where experimental value of hydrogen storage capacity was ≈ 2.4 wt.% H_2 , was proven for the first time in practice.

Infiltration process for $2LiBH_4-MgH_2$ reactive hydride composite in resorcin formaldehyde or resorcin furfural aerogel was first applied through melt infiltration. Decomposition rate of this nanoconfined composite increase twice compare to the bulk analogue. For this infiltrated material a stable value of hydrogen sorption capacity proved already after the first decomposition-resynthesis cycle and remains the same during next three cycles. In practice usage of mesoporous aerogels with comparable pore size (≈ 30 nm), inert to $2LiBH_4-MgH_2$, demonstrates almost identical acceleration of decomposition for the infiltrated $2LiBH_4-MgH_2$ composite. Thus, for keeping reagents inside nanoscaffolds, the pore size and distribution of pores are the crucial characteristics of nanoscaffold rather than their chemical composition. For the bulk and infiltrated $2LiBH_4-MgH_2$ composites calculation of E_A value confirmed the positive effect of the infiltration made on the decomposition rate,

while no influence on the reaction thermodynamics was found. For the first time acceleration of the hydrogen release rate 10-30 times, and the absorption of hydrogen 5 times for $2\text{LiH-MgB}_2-0.1\text{Ti}_{\text{add}}$ ($\text{Ti}_{\text{add}} = \text{TiF}_4, \text{TiO}_2, \text{TiN}, \text{TiC}$) composites was experimentally confirmed. The highest influence on the kinetics of the reaction of interaction with gaseous hydrogen was found for $2\text{LiH-MgB}_2-0.1\text{TiO}_2$ composite, in addition, its value of hydrogen storage capacity remained rather high, ~ 8.1 wt% H_2 during five decomposition-resynthesis cycles. For all studied $2\text{LiH-MgB}_2-0.1\text{Ti}_{\text{add}}$ composites, the *in-situ* XRD results confirmed the reversibility of a two-step hydrogenation reaction, with LiBH_4 and MgH_2 formation. Among all proposed Ti_{add} only TiF_4 compound chemically reacted during the preparation of $2\text{LiH-MgB}_2-0.1\text{TiF}_4$ composite forming new crystalline LiF and TiB_2 compounds. Studies of hydrogen absorption-desorption for LiF-MgB_2 composites with different molar ratio between LiF and MgB_2 as 1:1; 2:1 and 4:1 confirmed the influence of stoichiometry on the rate of reaction with hydrogen. Excess of MgB_2 resulted in acceleration and reversibility improvement of the process, although the value of hydrogen storage capacity did not exceed 5 wt.% H_2 . The main products of hydrogenation of LiF-MgB_2 composites with different composition were crystalline compounds LiBH_4 and MgF_2 . The influence of binary titanium compounds on the reaction rate of gaseous hydrogen with $\text{LiF-MgB}_2-0.1\text{Ti}_{\text{add}}$ ($\text{Ti}_{\text{add}} = \text{TiF}_4, \text{TiO}_2, \text{TiN}, \text{TiC}$) composites was experimentally proven. The rate of hydrogenation reaction increased twice, though due to the contribution of the titanium compounds hydrogen storage capacity value reduced by more than ≈ 1 wt.% H_2 . For the first time, XAS spectra at B *K*-edge (193 eV) for 2LiF-MgB_2 composite were obtained. The XAS results clearly indicated the presence of a new $\text{LiBH}_{4-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 4$) type compound. Using mechano-chemical milling of two compounds KBH_4 and KBF_4 in molar ratios of 3:1 and 1:1 the $\text{KBH}_{4-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 4$) type compounds with the crystalline structure as for pure KBH_4 were synthesized for the first time. By methods of ^1H , ^{11}B and ^{19}F NMR, ^{11}B 3QMAS NMR and CP the existence of $[\text{BH}_{4-x}\text{F}_x]^-$ ($0 < x < 4$) tetrahedra in the products of such synthesis was experimentally proven. The increase of elementary cell period with the increase of fluorine content well correlated with the higher number of fluorine atoms in $[\text{BH}_{4-x}\text{F}_x]^-$ ($0 < x < 4$) tetrahedra. In practice it was shown that thermal decomposition of the milled $3\text{KBH}_4\text{-KBF}_4$ mixture occurs at the value of T that is on ≈ 50 K lower than for pure KBF_4 compound and ≈ 160 K – than for KBH_4 . It was found that for the triple LiH-LiF-MgB_2 composite, the absorption-desorption of gaseous hydrogen is completely reversible with hydrogen storage capacity of ≈ 7.0 wt.% H_2 . The mechanism of hydrogen absorption reaction for such composite can be considered as overlapping of two processes, namely, absorption of hydrogen for binary 2LiH-MgB_2 and 2LiF-MgB_2 composites. Using ^{19}F MAS NMR method for LiH-LiF-MgB_2 composite after thermal treatment in hydrogen atmosphere the presence of $\text{LiBH}_{4-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 4$) type compounds was clearly confirmed for the first time.

Keywords: borohydrides, polyboranes, nanocomposites, nanoconfinement, thermal decomposition-resynthesis, reaction mechanism, activation energy, hydrogen storage capacity, physical methods of research.