

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Салдана Івана Володимировича «Механізм реакцій розкладу нанокомпозитів на основі борогідридів магнію та літію»,**

подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук  
за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Протягом останніх десятиліть людство дійшло до висновку, що традиційні джерела енергії можуть бути вичерпано у найближчому майбутньому. Загострення проблеми охорони довкілля на фоні зростаючого попиту на паливо та енергію спонукає світову спільноту до ефективного пошуку нових енергетичних технологій, які б забезпечували мінімальний рівень забруднення і одночасно не уповільнювали економічного зростання. Тому почався пошук альтернативних відновлюваних видів отримання енергії. Ключове місце в розв'язанні цієї проблеми займає воднева енергетика - виробництво водню і його використання на основі паливних елементів в промисловості, енергетиці, на транспорті й інших сферах економіки. Розвиток водневої енергетики вимагає створення нових водень-акумуляуючих матеріалів, які б характеризувалися повною оборотністю процесу розкладу-ресинтезу.

Протягом двох останніх десятиліть борогідриди металів привертають до себе все більшу увагу як водень-акумуляуючі матеріали. Тому **актуальність** представленої роботи полягає у пошуку наукових підходів для надання борогідридам металів та їх композитам властивостей, які відповідають вимогам водень-акумуляуючих матеріалів для паливних елементів.

**Метою роботи** було з'ясування механізму і закономірностей перебігу реакцій оборотного розкладу-ресинтезу борогідридів Магнію та Літію і реакційних гідридних композитів на їх основі зі швидким виділенням-поглинанням газоподібного водню; оцінити придатність та ефективність використання принципу нанообмеження і вплив добавок бінарних сполук Нікелю, Кобальту та Титану для створення нових водень-акумуляуючих матеріалів із повною оборотністю процесу розкладу-ресинтезу.

**Дисертаційну роботу виконано згідно з планами науково-дослідних робіт.** Робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у рамках двох держбюджетних фундаментальних тем: "Електрокаталітичні властивості паладій-поліанілінових нанокомпозитів у реакціях окиснення аліфатичних C1-C2 спиртів та деяких їх похідних" (2013-2015 рр., № державної реєстрації 0113U003055) та "Нанокомпозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями" (2017-2019 рр., № державної реєстрації 0117U001235), 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 високоємнісні 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 Гестрахт (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.

**Загальні дані про структуру роботи.** Дисертаційна робота Салдана І. В. складається зі анотацій, вступу, семи розділів, висновків, списку використаної літератури (404 посилань) і додатків. Зміст роботи викладений на 351 сторінці, у тому числі основний текст – на 292 сторінках та містить 140 рисунків, 16 таблиць і 3 додатки. Зміст автореферату відповідає основним положенням дисертації.

У **вступі** обґрунтовано актуальність досліджень у галузі створення нових водень-акумуючих матеріалів із повною оборотністю процесу розкладу-ресинтезу, сформульовано мету дисертаційної роботи, поставлено конкретні задачі для її досягнення, сформульовано наукову новизну і практичне значення отриманих результатів.

**Перший розділ** містить критичний аналіз представлених в літературі сучасних даних про термічну стабільність, агрегатні стани, поліморфні модифікації, умови розкладу і синтезу борогідридів Магнію і Літію, наведено підходи при розробці нанокомпозитів на їх основі. Також описано вплив часткового заміщення металу та атомів Гідрогену всередині аніона  $[\text{BH}_4]^-$  на швидкість розкладу-ресинтезу.

У **другому розділі** охарактеризовано використані матеріали і реактиви, описано методики синтезу композитів, хімічних сполук та фізико-хімічні методи дослідження, принципи вимірювань, обробка масиву експериментальних даних та алгоритм розрахунків.

**Третій розділ** присвячено розгляду результатів введення  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  у мезопористі оксиди  $\text{SiO}_2$  і  $\text{TiO}_2$  з метою нанообмеження Магнію борогідриду. Результати досліджень показали, що багатостадійний процес термічного розкладу Магній борогідриду в температурному інтервалі 303-768 К супроводжується інтенсивним виділення газів без попереднього топлення  $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ . Розклад композиту  $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-TiO}_2$  перебігає в інтервалі 300-600 К. Результати TPDMS-вимірювань розкладу композитів показали для чистого  $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  і для композиту  $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-TiO}_2$  максимуми піків виділення водню при 745 і 822 К, що підтверджує наявність Магній борогідриду у вигляді об’ємного порошку. Для  $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-TiO}_2\text{-Ni}$  в інтервалі 300-650 К спостерігається два максимуми при 457 і 563 К. Цей факт свідчить, що наявність на поверхні  $\text{TiO}_2$  наночастинок Нікелю сприяє виділенню газоподібного водню і процес розкладу  $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  в порах  $\text{TiO}_2$  відбувається двостадійно. Аналіз газової суміші показав, що виділення диборану і монооксиду вуглецю спостерігається у значно вужчому температурному інтервалі (500-600 К), при цьому кількість утвореного  $\text{B}_2\text{H}_6$  є значно менша за  $\text{CO}$ . Дисертантом зроблено висновок, що для композитів  $\alpha\text{-}$

$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-TiO}_2$  і  $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-TiO}_2\text{-Ni}$  можна очікувати виділення газоподібного водню тільки при  $T < 500$  К, а при  $T > 500$  К – суміш газів:  $\text{H}_2$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  та  $\text{CO}$ .

Результати XAS 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  $\text{Ni}_3\text{B}$ . Результати  $^{11}\text{B}$  NMR спектроскопії свідчать, що аніон  $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$  є основним продуктом розкладу композитів  $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-Ni}_{\text{доб}}$ , та 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, і повністю уникнути цього не змогли навіть за відносно низьких температур розкладу.

Автором встановлено, що добавки  $\text{Co}$  хімічно взаємодіють з  $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  чи продуктами його розкладу з утворенням, наймовірніше,  $\text{Co}_2\text{B}$ , або у випадку використання  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , нижчих оксидів  $\text{CoO}$  чи  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Результати перетворень Фур'є для даних XAS показують, що протягом циклювання «розклад-ресинтез» у композиті  $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  повністю змінюється розподіл. 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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  з  $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  автор вважає аморфний  $\text{Co}_2\text{B}$ , що підтверджує функцією радіального розподілу після розкладу композиту.

На прикладі мікро- та нанодисперсних добавок  $\text{TiO}_2$  та  $\text{MoO}_3$  досліджено вплив ступеня дисперсності на кінетику оборотної реакції розкладу  $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ . Детальний аналіз реакції розкладу-ресинтезу для композитів  $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-(25h Spex)X}$  ( $X = \text{MoO}_3, \text{TiO}_2$ ) методами DSC, TGA та TPD показав суттєве зменшення  $T_d(\text{Mg}(\text{BH}_4)_2)$  в результаті введення нанодисперсних добавок. Вивчення десорбції-абсорбції водню для композиту  $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-(25h Spex)TiO}_2$  та аналіз твердих продуктів розкладу показує, що разом із  $\text{Mg}(\text{B}_3\text{H}_8)_2$  утворюються вищі борогідриди  $\text{MgB}_n\text{H}_n$  ( $n=10; 12$ ), та було досягнуто значення оборотної ГВСС  $\approx 2,4$  мас.%  $\text{H}_2$ .

**У четвертому розділі** представлено дослідження по введенню реакційного гідридного композиту  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$  в інертні вуглецеві нанориштування шляхом інфільтрації розплаву. Автором показано, що застосування принципу нанообмеження суттєво пришвидшує оборотний процес розкладу-ресинтезу реакційного гідридного композиту  $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ . Підтвердженням є введення  $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$  у АРФО чи АРФУ матрицю шляхом інфільтрації розплаву. Було проведено чотири цикли такої реакції та показано її практично повну оборотність. На думку дисертанта 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.

В тексті дисертаційної роботи показано, що для об'ємного РГК  $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$  та інфільтрованих у АРФО композитів  $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-АРФО}$  та  $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{(ДБМ)-АРФО}$  розрахунок значення  $E_A$  підтверджує позитивний вплив проведеної інфільтрації на кінетику розкладу.

У випадку композитів  $2\text{LiH-MgB}_2\text{-0.1Ti}_{\text{доб}}$  ( $\text{Ti}_{\text{доб}} = \text{TiF}_4, \text{TiO}_2, \text{TiN}, \text{TiC}$ ) підтверджено позитивний вплив добавок  $\text{Ti}_{\text{доб}}$  на швидкість розкладу  $2\text{LiH-MgB}_2$ .

Реакція поглинання газоподібного водню композитами системи  $\text{NaH-AlB}_2$ , на відміну від дослідженої системи  $\text{LiH-MgB}_2$ , дуже залежить від значень мол. сп. ( $\text{NaH:AlB}_2$ ) та  $P(\text{H}_2)$ . Проведені автором термодинамічні розрахунки підказують, що композит  $3\text{NaH-AlB}_2$  може взаємодіяти з газоподібним воднем з утворенням  $\text{NaBH}$  і  $\text{NaAlH}_4$  або металічного алюмінію. Такі перетворення було підтверджено експериментально, при чому виявлено, що утворення  $\text{NaAlH}_4$  залежить від величини використаного  $P(\text{H}_2)$ . Однак експериментальне значення ГВСС (3,9 мас.%  $\text{H}_2$ ) відрізняються від передбачуваного (6,9 мас.%  $\text{H}_2$ ). Процес топлення  $\text{NaBH}_4$ , який відбувається під час його розкладу, суттєво обмежує глибину, швидкість та оборотність перебігу цієї реакції.

**П'ятий розділ** 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  $\text{KBH}_{4-x}\text{F}_x$  ( $0 < x < 4$ ).

Автором показано, що абсорбція-десорбція водню для композитів системи  $\text{LiF-MgB}_2$  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  $\text{MgB}_2$  пришвидшує поглинання водню та покращує оборотність реакції (хоча значення  $\text{ГВСЄ} \leq 5$  мас.%  $\text{H}_2$ ), тоді як введення додаткових кількостей  $\text{LiF}$  не приводить до жодних змін.

Дисертантом 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  $\text{LiF-MgB}_2\text{-}0.1\text{Ti}_{\text{доб}}$ . Виявлено, що швидкість реакції гідрування зростає у два рази при введенні у склад композиту сполук Титану, проте значення  $\text{ГВСЄ}$  зменшується більше ніж на  $\approx 1$  мас.%  $\text{H}_2$ .

В роботі показано, що синтез сполук типу  $\text{KBH}_{4-x}\text{F}_x$  ( $0 < x < 4$ ), з кристалічною структурою як для чистої сполуки  $\text{KBH}_4$ , може бути успішно реалізований шляхом механо-хімічної взаємодії  $\text{KBH}_4$  і  $\text{KBF}_4$  ( $r = 3:1$  та  $1:1$ , відповідно). Водночас хімічна взаємодія  $\text{KF}$  і  $\text{BH}_3 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$  у диметоксиетані виявилась неефективною.

Автором досліджено, що термічний розклад синтезованого композиту  $3\text{KBH}_4\text{-KBF}_4$  відбувається за температур на  $\approx 50$  та  $160$  К нижчих порівняно з індивідуальними  $\text{KBF}_4$  та  $\text{KBH}_4$ , відповідно, що підтверджує попередні термодинамічні розрахунки. Також проведений TG аналіз підтвердив, що для такого композиту кількість виділеного водню не перевищує  $3$  мас.%  $\text{H}_2$ , а сама реакція виділення водню є необоротною при попередньому нагріванні суміші до  $823$  К.

**У шостому розділі** автор показав, що для потрібного композиту  $\text{LiH-LiF-MgB}_2$  поглинання-виділення газоподібного водню є повністю оборотним процесом із величиною  $\text{ГВСЄ} \approx 7,0$  мас.%  $\text{H}_2$ . Це дає можливість застосовувати цей матеріал як ВАР для ПЕ. Механізм реакції гідрування такого композиту автор, виходячи із результатів досліджень *in situ* X-променевою дифракцією, розглядає як накладання двох процесів: поглинання водню окремо подвійними композитами  $2\text{LiH-MgB}_2$  та  $2\text{LiF-MgB}_2$ .

Аналіз композиту  $\text{LiF-LiBH}_4$  методом  $^{19}\text{F}$  MAS NMR після його термічної обробки у середовищі водню чітко підтвердив існування сполук типу  $\text{LiBH}_{4-x}\text{F}_x$  ( $0 < x < 4$ ).

Основними продуктами гідрування потрібних композитів  $9\text{NaH-NaF-}5\text{MgB}_2$  та  $2\text{NaH-NaF-}1.5\text{MgB}_2$  є кристалічні сполуки  $\text{NaBH}_4$  і  $\text{NaMgH}_2\text{F}$ , тоді як гідриду  $\text{MgH}_2$  в реакційній суміші по закінченню процесу знайдено не було. 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 потрібних композитів.

Основним продуктом реакції гідрування потрібних 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 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  $\text{MgH}_2$  і  $\text{Ca}_4\text{Mg}_3\text{H}_{14}$ . Наслідком накопичення двох останніх термодинамічних стабільних сполук, а також домішок  $\text{MgO}$  і  $\text{CaO}$  та сполук  $\text{Ca}(\text{H}_{1-x}\text{F}_x)_2$  ( $0 < x < 1$ ) є зменшення оборотності реакції гідрування.

**Сьомий розділ** присвячений систематизації отриманих результатів у дисертаційній роботі у порівнянні їх з останніми науковими досягненнями, а також окреслено основні перспективи розвитку подальших досліджень. На думку автора, подальший пошук ефективних водень-акумуляуючих матеріалів для паливних елементів повинен йти по двох напрямкам: створення цілком нових матеріалів та використання нанотехнологій до відомих комплексних і солеподібних гідридів.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Автором вперше:

- показано, що формування наноструктурованих композитів на основі борогідридів шляхом введення їх у полімерний чи твердотільний мезопористий каркас (нанориштування) є принципово новим підходом до створення водень-акумуляючих матеріалів на основі борогідридів. Ефект нанообмеження в таких системах значно підвищує швидкість розкладу борогідридів, зростає ефективність і оборотність процесу;
- доведено, що багатостадійному процесу розкладу індивідуального Магній борогідриду передують сублимація, тоді як процес топлення  $\gamma$ - $Mg(BH_4)_2$  повністю відсутній;
- показано, що підвищенню значень оборотності реакції розклад-ресинтез сприяє інфільтрація Магнію борогідриду у мезопористі оксиди Кремнію та Титану методом просочування з розчину;
- здійснено синтез просторово обмеженого нанокompозиту на основі реакційного гідридного композиту  $2LiBH_4-MgH_2$  шляхом інфільтрації його розплаву у резорцин-формальдегідний (АРФО) та резорцин-фурфурольний (АРФУ) аерогелі;
- показано, що за використання добавок на основі Нікелю ( $Ni_{доб} = Ni_{нано}, NiCl_2, NiF_2, Ni_3B$ ) та Кобальту ( $Co_{доб} = CoF_3, Co_2B, CoCl_2, Co_3O_4$ ) розклад-ресинтез  $Mg(BH_4)_2$  супроводжується утворенням нової сполуки з локальною хімічною структурою подібною до  $Ni_3B$  та  $Co_2B$ , відповідно. Добавки  $TiO_2$  є ефективними для композитів  $Mg(BH_4)_2-TiO_2$  і  $2LiH-MgB_2-TiO_2$ . Повністю оборотний процес розкладу зафіксовано для композитів  $2LiH-MgB_2-0.1Ti_{доб}$  ( $Ti_{доб} = TiO_2, TiN, TiC$ ) зі значеннями гравіметричної водень-сорбційної ємності в інтервалі 7,4–8,1 мас.%  $H_2$ ;
- встановлено, що при дослідженні реакцій розкладу-ресинтезу композитів  $LiF-MgB_2$  і  $KBH_4-KBF_4$  з різним співвідношенням компонентів, надлишок  $MgB_2$  пришвидшує поглинання водню та підвищує значення оборотності реакцій, хоча значення гравіметричної водень-сорбційної ємності не перевищує 5 мас.%  $H_2$ . Виявлено, що термічний розклад композиту  $3KBH_4-KBF_4$  відбувається за температур на  $\approx 50$  та 160 К нижчих порівняно з індивідуальними  $KBF_4$  та  $KBH_4$ , відповідно;
- ідентифіковано комплексні сполуки  $LiBH_{4-x}F_x$  і  $KBH_{4-x}F_x$  ( $0 < x < 4$ ) як інтермедіати розкладу-ресинтезу реакційних гідридних композитів на основі борогідридів Літію та Калію;
- показано, що гідрування композиту  $LiH-LiF-MgB_2$  можна розглядати як накладання окремих процесів поглинання водню подвійними композитами  $2LiH-MgB_2$  і  $2LiF-MgB_2$ . Для 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 –  $Ca(BH_4)_2, MgH_2$  та  $Ca_4Mg_3H_{14}$ .

**Достовірність результатів роботи.** Великий за обсягом експериментальний матеріал, наведений у дисертаційній роботі, одержано з використанням сучасних фізико-хімічних методів дослідження, а саме: скануючої електронної мікроскопії, програмованої термодесорбції із реєстрацією методами термогравіметрії, диференційної скануючої калориметрії та мас-спектроскопії, волюметричного методу оцінки виділеного та поглинутого водню; X-променевого фазового аналізу, X-променевої абсорбційної спектроскопії, ядерного магнітного резонансу, спектроскопії комбінаційного розсіювання світла та інфрачервоної спектроскопії. Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій підтверджено їх обговоренням на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях.

**Практичне значення одержаних результатів роботи.** Отримані дисертантом результати створюють передумови для практичного використання борогідридів та їх

реакційних композитів як водень-акумуючих матеріалів для паливних елементів. Створені в роботі 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.%  $\text{H}_2$ ) та оборотності процесу ( $\geq 90\%$ ). Також дисертантом розвинуто методологію досліджень процесів розкладу-ресинтезу борогідридів та їх композитів і окреслено шляхи подальшого покращення основних експлуатаційних характеристик таких матеріалів. Необхідно відмітити, що дисертант активно приймав участь у вдосконаленні експериментального обладнання для *in situ* X-променевих досліджень та методики триканальної (раманівська спектроскопія, X-променева абсорбція та дифракція) ресстрації результатів, які ефективно використовуються на станціях прискорювачів електронів (Лабораторія HASYLAB, Німеччина; Європейський Центр ESRF, Франція; Лабораторія Мах II, Швеція). Також отримані в дисертації дані про фізико-хімічні властивості реакційних гідридних композитів на основі борогідридів Магнію та Літію можуть бути використані як довідковий матеріал для спеціалістів в галузі фізичної хімії і суміжних областей та використані у навчальних курсах для студентів хіміків і фізиків.

**До дисертаційної роботи можна зробити такі зауваження:**

1. В тексті дисертації не вказано в якій шкалі – термодинамічній чи термохімічній – наведено знаки ентальпії.
2. На мою думку, було б доцільним навести в роботі значення енергії Гіббса для визначення стійкості, чи напрямку перебігу процесу. Для наведених реакцій буде мати значення зміна ентропії.
3. В дисертації наведено кінетичні криві адсорбції і десорбції. На мою думку, для порівняння перебігу цих процесів, тим більше, що багато з них перебігають у декілька стадій, було б краще розрахувати швидкість цих процесів для порівняння між собою.
4. Форми піків на термодесорбційних кривих з мас-спектрометричною ресстрацією дають можливість визначити, за яким порядком йде десорбція. Цей аналіз міг би дати можливість дисертанту зробити цікаві висновки (стор. 133, рис.3.22).
5. В тексті дисертації наведено невдалу характеристику дії каталізатора «каталізатори..., в кінцевому рахунку, не приймають участь у хімічній реакції» (стор. 43).
6. З текста дисертації не зрозуміло, як проводили нормування кінетичних кривих (стор. 156 та стор. 168).
7. Необхідно пояснити, чому добавки  $\text{TiO}_2$  до композиту  $2\text{LiH-MgB}_2$  мають «найбільший вплив на кінетику поглинання-виділення водню» (рис.4.27 на стор.182 та стор.184).
8. Автор неодноразово підтверджує зменшення енергії активації реакції розкладу борогідридів, які були введені у нанориштування. Залишилось не зрозумілим, як саме впливають запропоновані нанориштування і яка їх роль – це каталізатори, нанообмеження чи їх синергізм?

**Дисертаційна робота та автореферат оформлені належним чином та відповідають вимогам державних стандартів і МОН України.** Неточності та деякі невдалі вирази зустрічаються рідко (наприклад: на стор. 193 рис.4.25 а і 4.25 б треба читати як рис.4.33 а і рис.4.33 б; на стор. 34 «втому»; на стор. 35 «порошоку»; на стор. 59 «візнгачало»; на стор. 194 «від від», на стор. 22, 67, 112 *призводить* замість *приводить*; пропущені коми на стор. 23, 42, 44, 46, 64, 67, 203, 223), вони переважно типові для комп'ютерного редагування тексту. В цілому ж, текст дисертації свідчить про високий теоретичний, експериментальний та науковий рівень автора дисертаційної роботи. Зазначені зауваження не відіграють принципового значення при загальній позитивній оцінці роботи.

Основні результати та положення дисертаційної роботи Салдана І.В. з належною повнотою викладені в 49 наукових робіт, з них 24 статті у зарубіжних виданнях із списку ISI, 1 стаття у вітчизняному науковому виданні України і в 24 тезах доповідей на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях і симпозіумах, що безсумнівно засвідчує їх наукову цінність. Автором дисертації особисто здійснено постановку задач, планування і організацію експериментів та вибір об'єктів дослідження. Домінуюча роль дисертанта спостерігається у

виконанні експериментальних досліджень та написанні наукових робіт. Результати інших дослідників, які обговорюються у дисертаційній роботі, мають відповідні посилання на джерело інформації.

**Заключна оцінка дисертаційної роботи.** На основі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота «**Механізм реакцій розкладу нанокompозитів на основі борогідридів магнію та літію**» являє собою завершене наукове дослідження, за актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, їх практичною цінністю, обґрунтованістю висновків, якістю оформлення повністю відповідає вимогам 9, 10, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою КМУ № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами), внесеними згідно з Постановою КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р., щодо докторських дисертацій, а дисертант – **Салдан Іван Володимирович** – заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

**Офіційний опонент** - професор кафедри фізичної хімії  
Київського національного університету  
імені Тараса Шевченка МОН України,  
доктор хімічних наук, професор



О.В. Іщенко

20 лютого 2019 року

