

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Салдана Івана Володимировича «Механізм реакцій розкладу нанокompозитів на основі борогідридів магнію та літію», подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04. – фізична хімія

Розглянувши дисертаційну роботу Салдана І. В. у відповідності до Порядку присудження наукових ступенів, відзначаю наступне.

Актуальність теми дисертації. Водень вже кілька десятиліть розглядається як енергоносіє майбутнього. Однак стає очевидним, що звичайні способи зберігання, такі як стиснення і зрідження, не зможуть досягти поставлених цілей. Особливо бажаними були б варіанти зберігання його при більш помірних умовах. Зв'язування водню на/в іншому матеріалі є перспективним способом його зберігання. Водень міг би зберігатися шляхом адсорбції матеріалами з високою поверхнею; введенням в ґратки твердих речовин; перетворенням в носії, які можуть бути розкладені, щоб вивільнити водень, або зв'язуванням з органічною сполукою, з якої потім буде каталітично вивільненим.

Протягом останніх десятиліть саме борогідриди металів привертають до себе все більшу увагу як водень-акумуляуючі матеріали. Однак необхідних для практичного впровадження їх характеристик не досягнуто, тому пошук наукових підходів для надання борогідридам металів та їх композитам властивостей, які відповідають вимогам до водень-акумуляуючих матеріалів для паливних елементів, є актуальним прикладним завданням.

Одним зі шляхів досягнення цієї мети є застосування так званих реакційних гідридних композитів, які окрім борогідридів містять гідриди металів. Проте для більшості таких композитів механізми їхнього розкладу-ресинтезу досі залишаються нез'ясованими. Не вивчені кінетика та термодинаміка процесу розкладу-ресинтезу, що є 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 і фундаментальної науки. Кількість робіт в області водень-акумуляуючих матеріалів залишається дуже великою. Так за даними Google Scholar лише за 2018 рік зафіксовано 29100 робіт.

Необхідність пошуку способів одержання таких цінних речовин викликала потребу в поглибленому вивченні усіх аспектів цього процесу. Тут багато питань, що стосуються як процесів у цілому, так і окремих стадій, залишаються нез'ясованими. У даній роботі зроблена спроба частково заповнити такі прогалини, а також узагальнити закономірності перебігу таких процесів. Розробка наукових основ отримання таких цінних речовин є актуальним і необхідним у хімії. Тому встановлення кінетичних і термодинамічних параметрів реакцій є актуальним завданням.

Відтак, тема роботи є в руслі актуальних напрямків розвитку фізичної хімії водень-акумулюючих матеріалів, вона є актуальною та важливою, як у теоретичному, так і в практичному плані.

Зв'язок роботи з планами дослідних робіт наукових установ. Дисертаційна робота є частиною планових науково-дослідних робіт кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені І. Франка за науково-тематичним планом держбюджетних тем: “Електрокаталітичні властивості паладій-поліанілінових наноконструкцій у реакціях окиснення аліфатичних C1–C2 спиртів та деяких їх похідних” (2013- 2015 рр., № державної реєстрації 0113U003055) та “Наноконструкції та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями” (2017-2019 рр., № державної реєстрації 0117U001235), в яких дисертант брав безпосередню участь як відповідальний виконавець.

Предметом дослідження в дисертаційній роботі є механізми розкладу реакційних гідридних конфекцій на основі борогідридів Магнію та Літію і вплив їх інфільтрації у нанориштування та введення добавок на кінетику і термодинаміку процесу. Дослідження впливу різних факторів на кінетику та термодинаміку досліджуваних реакцій необхідна для знаходження оптимальних умов проведення цих процесів та їх практичної реалізації з огляду на підвищені вимоги до відповідності хімічних процесів таким протирічливим критеріям як висока економічна ефективність та вимоги «зеленої хімії».

Ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків сформульованих у дисертації, їх достовірність.

Особливо слід відзначити набір використаних у роботі сучасних експериментальних методів та апаратури. Їх вибір зумовлений, насамперед, природою досліджуваних матеріалів – важкою для вивчення складною хімічною структурою і високою реактивністю борогідридів металів та продуктів їх розкладу.

У роботі використано кращі сучасні і продуктивні в цій області досліджень хімічні та фізико-хімічні методи досліджень: сканувальна електронна мікроскопія для аналізу морфології матеріалу; термогравіметрія та диференційна сканувальна калориметрія для дослідження втрати маси і теплових ефектів; метод програмованої термодесорбції для дослідження виділення водню та стабільності борогідридів; волюметричний метод оцінки виділеного та поглинутого водню; X-променевий фазовий аналіз для ідентифікації кристалічних сполук; ЯМР для вивчення складу аморфних поліборанових сполук; спектроскопія комбінаційного розсіювання світла та інфрачервона спектроскопія для вивчення продуктів розкладу; мас-спектроскопія для аналізу продуктів; X-променева абсорбційна спектроскопія для аналізу складу добавок. Автор детально описує експерименти, умови їх проведення. Відзначимо, що для ідентифікації аморфних чи газоподібних продуктів реакції розкладу застосовували спеціально адаптовані методи, аналіз продуктів реакції досліджували *in situ* і одночасно кількома методами. Спеціальні методики дозволили авторові отримати інформацію з поверхні/об'єму зразка, при цьому не зруйнувавши наноструктуру. Використання високоточного експериментального обладнання та відповідних пакетів розрахункових програм забезпечило точність вимірювань та відтворення результатів для вирішення поставлених у роботі задач.

Кваліфіковане і коректне застосування апробованих методів, математична обробка експериментальних даних, внутрішня узгодженість одержаних результатів між собою та з відомими даними публікацій свідчить про достовірність одержаних автором результатів. Водночас порівняння даних взаємодоповнюючих методів дослідження та їх поєднання з результатами проведених розрахунків дають підстави стверджувати, що сформульовані на основі цих результатів наукові положення, висновки є обґрунтованими, узгоджуються з існуючими теоретичними положеннями і є достовірними.

Ступінь новизни одержаних результатів. У результаті експериментальних і теоретичних досліджень автором одержано ряд нових важливих науково обґрунтованих результатів. Серед отриманих нових результатів, на наш погляд, слід виділити наступні.

Автором запропоновано новий підхід до створення водень-акумуляуючих матеріалів на основі борогідридів, який полягає у формуванні наноструктурованих композитів на основі борогідридів, шляхом введення їх у полімерний чи твердотільний мезопористий каркас, де завдяки ефектові

нанообмеження суттєво збільшується швидкість розкладу борогідридів та зростає ефективність і оборотність процесу;

Виходячи з результатів фізико-хімічних досліджень автором запропоновано оптимальні умови синтезу просторово обмеженого нанокompозиту на основі реакційного гідридного композиту $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ шляхом інфільтрації його розплаву у резорцин-формальдегідний та резорцин-фурфурольний аерогелі. Такі композити розкладаються у два рази швидше.

На основі дослідження продуктів реакції гідрування потрійних композитів загального складу MH-MF-MgB_2 ($\text{M} = \text{Li, Na, Ca}$) автором запропоновано механізм гідрування потрійного композиту LiH-LiF-MgB_2 як сукупність окремих процесів поглинання водню подвійними композитами 2LiH-MgB_2 і 2LiF-MgB_2 . У випадку потрійного композиту LiH-LiF-MgB_2 поглинання-виділення газоподібного водню процес відповідає повністю оборотній реакції гідрування-розкладу, а значення гравіметричної водень-сорбційної ємності становить 6,7–7,0 мас.% H_2 .

Вперше систематично проведено пошук каталізаторів розкладу Магній борогідриду серед сполук перехідних металів (Ni, Co, Ti). Показано, що за використання добавок на основі Нікелю ($\text{Ni}_{\text{доб}} = \text{Ni}_{\text{нано}}, \text{NiCl}_2, \text{NiF}_2, \text{Ni}_3\text{B}$) та Кобальту ($\text{Co}_{\text{доб}} = \text{CoF}_3, \text{Co}_2\text{B}, \text{CoCl}_2, \text{Co}_3\text{O}_4$) розклад-ресинтез $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ супроводжується утворенням нової сполуки з локальною хімічною структурою, подібною до Ni_3B та Co_2B , відповідно. Ефективність TiO_2 як каталізатора процесу показано як для композитів $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-TiO}_2$, так і $2\text{LiH-MgB}_2\text{-TiO}_2$. Повністю оборотний процес розкладу зафіксовано у випадку композитів $2\text{LiH-MgB}_2\text{-}0.1\text{Ti}_{\text{доб}}$ ($\text{Ti}_{\text{доб}} = \text{TiO}_2, \text{TiN}, \text{TiC}$), при цьому значення гравіметричної водень-сорбційної ємності знаходилось в інтервалі 7,4–8,1 мас.% H_2 ;

Автором доведено важливий для розуміння кінетики процесу той факт, що багатостадійному процесу розкладу Магній борогідриду передують сублімація, тоді як процес топлення $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ повністю відсутній. Важливою для створення теорії досліджуваних процесів є ідентифікація комплексних сполук $\text{LiBH}_4\text{-xFx}$ і $\text{KBH}_4\text{-xFx}$ ($0 < x < 4$) як інтермедіатів розкладу-ресинтезу реактивних гідридних композитів на основі борогідридів Літію та Калію.

Практичне значення виконаних досліджень і отриманих результатів полягає в тому, що вони дозволили автору сформулювати ряд нових положень, які можуть бути застосовані на практиці для пошуку складів водень-акумулюючих матеріалів та оптимальних умов їх одержання. Результати проведених досліджень є науковою основою для пошуку практичного

використання борогідридів та їх реактивних композитів як водень- акумулюючих матеріалів для паливних елементів.

Відмітимо запропоновані автором композити складу $2\text{LiH-MgB}_2\text{-TiO}_2$, що практично задовольняють сучасні вимоги щодо величини водень-сорбційної ємності (8,1 мас.% H_2) та оборотності процесу (90%).

Автором сформульовано напрямки покращення експлуатаційних характеристик досліджуваної групи матеріалів, зокрема введення їх у нанонаркас. Практичну цінність мають розроблені методи інфільтрації борогідридів металів та їх композитів у нанориштування різної природи (вуглецеві аерогелі, мезопористі оксиди металів, тощо), а також знайдені автором ефективні добавки, які суттєво пришвидшують процеси розкладу-ресинтезу борогідридів та їх композитів – сполуки Титану (TiO_2 , TiN , TiC).

Практичне значення має внесок автора в розвиток методології експериментальних досліджень процесів розкладу-ресинтезу борогідридів та їх композитів. Ним розроблено чарунку для *in situ* X-променевого дослідження та методику триканальної (раманівська спектроскопія, X-променева абсорбція та дифракція) реєстрації результатів, які вже ефективно використовуються на станціях прискорювачів електронів (Лабораторія HASYLAB, Німеччина; Європейський Центр ESRF, Франція; Лабораторія Max II, Швеція).

Отримані автором дані про фізико-хімічні властивості реактивних гідридних композитів на основі борогідридів Магнію та Літію є важливими як цінний довідковий матеріал.

По інтерпретації отриманих наукових результатів є такі зауваження.

1. Стосовно опису кінетики процесів. На нашу думку, необхідно докладніше описати обґрунтованість використання рівнянь Кіссинджера та Джонсона-Мела-Авраамі-Колмогорова для опису кінетики досліджуваних процесів у випадку, коли шлях перетворення їх не є очевидними, адже існує ще декілька підходів до опису кінетики таких процесів (Yang, F., Zhang, Y., Ciucci, F., Wu, Z., Wang, S., Wang, Y., & Zhang, Z. (2018). Towards a consistent understanding of the metal hydride reaction kinetics: Measurement, modeling and data processing. *Journal of Alloys and Compounds*, 741, 610-621). Зокрема це стосується найскладнішої частини — інтерпретації кінетичних даних, отриманих при дослідженні просторово обмеженого нанокompозиту.

2. Необхідне ширше пояснення даних, представлених на рис. 4.25 (і подібні), де криві послідовного поглинання-виділення газоподібного водню мають надзвичайно різкі зміни на самому початку. Наскільки точно

експериментально вимірюються саме початкові значення тиску? Наскільки точно вони описуються відповідними рівняннями?

Дисертація написана добре. Строгий лаконічний стиль, ясність і логічність викладу та чіткість висновків. Позитивно слід відмітити те, що в цій області досліджень автор наводить поруч з українськими термінами, назвами методів їх англійськомовні (оригінальні) відповідники.

Зауважень до тексту роботи мало. Разом з тим є описки та властива для англійської мови структура речень, що цілком зрозуміло, автор правдоподібно перекладав з англійської свої опубліковані роботи. Викладені зауваження не зачіпають висновків роботи.

Наведений у дисертації матеріал свідчить, що дисертантом виконано велику за обсягом експериментальну роботу, отримано цінні результати в області нанокompозитів на основі борогідридів магнію та літію, їх синтезу та розкладу. Вона є завершеною науково-дослідною роботою, основні результати якої опубліковані в 24 статтях фахових виданнях списку ISI, а також у 24 тезах доповідей на міжнародних конференціях. Усі розділи роботи достатньо повно висвітлені у фахових наукових виданнях. Публікації та автореферат відображають основний зміст роботи. Результати інших дослідників, які обговорюються у роботі, мають відповідні посилання на джерело інформації.

Висновок про відповідність дисертації вимогам. Вважаю, що дисертаційна робота «Механізм реакцій розкладу нанокompозитів на основі борогідридів магнію та літію», за актуальністю, науковим рівнем, новизною одержаних результатів відповідає всім вимогам, які пред'являють до докторських дисертацій, зокрема п. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року №567 (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016), а її автор – Салдан І. В. заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 — фізична хімія.

Головний науковий співробітник Відділення ФХГК
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії НАН України,
доктор хімічних наук, професор

Й. О. Опейда

Підпис проф. Й. О. Опейди засвідчую
Вчений секретар Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України,
с. н. с., к. х. н.

Л. І. Базиляк

