Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0519U000179

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 20-03-2019

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Салдан Іван Володимирович

2. Saldan Ivan V.

Кваліфікація: к. х. н., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор наук

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 02.00.04

Назва наукової спеціальності: Фізична хімія

Галузь / галузі знань: Не застосовується

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 13-03-2019

Спеціальність за освітою: Хімія

Місце роботи здобувача: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська 1, м. Львів, Львівська обл., 79000, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д 35.051.10

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська 1, м. Львів, Львівська обл., 79000, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська 1, м. Львів, Львівська обл., 79000, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 31.15

Тема дисертації:

1. Механізм реакцій розкладу нанокомпозитів на основі борогідридів магнію та літію

2. Reaction mechanism of the decomposition of nanocomposites based on magnesium and lithium borohydrides

Реферат/анотація:

1. 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 α-Mg(BH4)2 інфільтрованого у мезопористий кремнезем було показано можливість оборотності реакції розкладу при T ≈673 K зі значенням водень-сорбційної ємності ≥3 мас.% H2, що у перерахунку на чистий α-Mg(BH4)2 становить >9 мас.% H2. Термічний розклад α-Mg(BH4)2 інфільтрованого у мезопористий анатаз відбувався в температурному інтервалі 300–600 K. Аналіз залишкових газів підтвердив виділення чистого газоподібного водню тільки при T<500 K, а при T>500 K – суміш газів (H2, B2H6 та CO). Присутність на поверхні мезопористого анатасу 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(BH4)2–Niдоб (Niдоб = Niнано; NiCl2; NiF2; Ni3B) після їх розкладу-ресинтезу утворюється нова сполука Нікелю з локальною структурою дуже схожою до аморфного Ni3B. Аналіз поведінки сполук

Кобальту для композитів Mg(BH4)2–Содоб (Содоб = CoF3; Co2B; CoCl2; Co3O4) протягом циклів розклад-ресинтез методом Х-променевої абсорбційної спектроскопії засвідчив про те, що такі Содоб утворюють нову хімічну сполуку Кобальту, яка нагадує Co2B. Детальний аналіз реакції розкладу композитів Mg(BH4)2–X (X = TiO2; MoO3 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 Td композиту. Введення реакційного гідридного композиту 2LiBH4–MgH2 у резорцин формальдегідний чи резорцин фурфурольний аерогелі вперше реалізовано шляхом інфільтрації розплаву. Показано, що швидкість розкладу такого нанообмеженого 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–MgB2–0.1Тідоб (Тідоб = TiF4, TiO2, TiN, TiC). Найбільший вплив на кінетику реакції взаємодії з газоподібним воднем виявлено для композиту 2LiH–MgB2–0.1TiO2, до того ж його значення водень-сорбційної ємності залишалось ≈8,1 мас.% H2 протягом 5-ти циклів розклад-ресинтез. Вперше було одержано спектри Х-променевої абсорбційної спектроскопії К-рівня Бору (193 еВ) для композиту 2LiF–MgB2. Результати чітко вказують на присутність нової сполуки типу LiBH4-xFx (0□x□4). Шляхом механо-хімічного помолу двох сполук KBH4 і KBF4 у мольних співвідношеннях 3:1 і 1:1 вперше було синтезовано сполуки типу KBH4-xFx (0□x□4) з кристалічною структурою як для сполуки KBH4. Методами 1H, 11B і 19F NMR, 11B 3QMAS NMR і CP експериментально доведено наявність тетраєдрів [BH4-xFx]– (0□x□4) у продуктах такого синтезу. На практиці показано, що термічний розклад помеленої суміші 3KBH4–KBF4 відбувається при значенні T на ≈50 K нижче ніж для чистої сполуки KBF4 і на ≈160 K – ніж для KBH4. Знайдено, що для потрійного композиту LiH–LiF–MgB2 поглинання-виділення газоподібного водню є повністю оборотним при значенні водень-сорбційної ємності ≈7,0 мас.% H2. Механізм реакції поглинання водню для такого композиту можна розглядати як накладання двох процесів, а саме реакції поглинання водню для подвійних композитів 2LiH–MgB2 і 2LiF–MgB2. Для композиту LiH–LiF–MgB2 після термічної обробки у середовищі водню методом 19F MAS NMR вперше чітко підтверджено існування сполук типу LiBH4-xFx (0□x□4).

2. 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 □-Mg(BH4)2 infiltrated into mesoporous silica, the possibility of the reversibility of the decomposition reaction at T ~673 K with the value of the hydrogen storage capacity(≥3 wt.% H2) was shown, which, if transferred into pure □-Mg(BH4)2, is >9% wt.% H2. The thermal decomposition of □-Mg(BH4)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 (H2, B2H6 and CO) – at T> 500 K. The results of XPS for □-Mg(BH4)2 infiltrated into mesoporous anatase confirm the presence of boron atoms with 1s spin in B2O3 or H3BO3 compounds, as well as in anion [BH4]–. 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(BH4)2–Niadd (Niadd = Ninano; NiCl2; NiF2; Ni3B) composites after their decomposition-resynthesis a new nickel compound was formed, with the local structure that is very similar to amorphous Ni3B. In addition, the results of 11B-NMR spectroscopy show that anion [B3H8]– is the main product of the decomposition of Mg(BH4)2–Niadd composites, and anion [B10H10]2– appeared to be the only intermediate the content of which increases after resynthesis reaction. Analysis of the behavior of cobalt compounds for Mg(BH4)2–Coadd (Coadd = CoF3; Co2B; CoCl2; Co3O4) composites during decomposition-resynthesis cycles using XAS method testified that such Coadd form a new chemical compound of cobalt, which resembles Co2B. A detailed analysis of the decomposition reaction of Mg(BH4)2–X (X = TiO2; MoO3 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 Td value. Infiltration process for 2LiBH4–MgH2 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 the first time acceleration of the hydrogen release rate 10-30 times, and the absorption of hydrogen 5 times for 2LiH–MgB2–0.1Tiadd (Tiadd = TiF4, TiO2, TiN, TiC) composites was experimentally confirmed. The highest influence on the kinetics of the reaction of interaction with gaseous hydrogen was found for 2LiH–MgB2–0.1TiO2 composite, in addition, its value of hydrogen storage capacity remained rather high, ~8.1 wt% H2 during five decomposition-resynthesis cycles. By methods of 1H, 11B and 19F NMR, 11B 3QMAS NMR and CP the existance of [BH4-xFx]– (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 [BH4-xFx]– (0□x□4) tetrahedra. In practice it was shown that thermal decomposition of the milled 3KBH4–KBF4 mixture occurs at the value of T that is on ≈50 K lower than for pure KBF4 compound and ≈160 K – than for KBH4. It was found that for the triple LiH–LiF–MgB2 composite, the absorption-desorption of gaseous hydrogen is completely reversible with hydrogen storage capacity of ≈7.0 wt.% H2. The mechanism of hydrogen absorption reaction for such composite can be considered as overlapping of two processes, namely, absorption of hydrogen for binary 2LiH–MgB2 and 2LiF–MgB2 composites. Using 19F MAS NMR method for LiH–LiF–MgB2 composite after thermal treatment in hydrogen atmosphere the presence of LiBH4-xFx (0□x□4) type compounds was clearly confirmed for the first time.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:

Підсумки дослідження:

Публікації:

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації:

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Решетняк Олександр Володмирович
2. Reshetnyak Oleksandr V.

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.04

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Решетняк Олександр Володмирович

2. Reshetnyak Oleksandr V.

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.04

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Колотілов Сергій Володимирович

2. Kolotilov Serhiy V.

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.04

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Іщенко Олена Вікторівна

2. Ishchenko Olena V.

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.04

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Опейда Йосип Олексійович

2. Opeida Yosyp O.

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.15

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Рецензенти

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради Каличак Ярослав Михайлович.

Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні Каличак Ярослав Михайлович

Відповідальний за підготовку облікових документів

Реєстратор

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності



Юрченко Т.А.