

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Жигайло Марії Михайлівни «**Полімерні і гібридні неорганічно/органічні мембрани з протонопровідними і іоно-обмінними властивостями**», представленої на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – хімія (природничі науки)

Важливість і своєчасність тематики дисертаційної роботи Марії Жигайло зумовлена викликами, які ставлять науковцям невирішені питання сьогодення. Практична реалізація досягнень фундаментальної науки та сенсаційних відкриттів нових речовин в явищ нерідко залишаються лише мрією. Дисертація Марії Жигайло є кроком, спрямованим на вирішення завдань, пов'язаних із пошуком шляхів синтезу полімерних і композитних мембран. В цьому плані необхідно відмітити декілька аспектів. По-перше, проблема створення ефективних протонопровідних мембран для паливних елементів давно хвилює науковців і технологів. Проблема паливних елементів в своєму розвитку пройшла декілька стадій – від повного зачарування і невиправданого оптимізму до скорочення тематики в 70-80 рр., потім її ренесансу. Теоретично паливні елементи можуть мати дуже високий коефіцієнт перетворення хімічної енергії в електричну та невичерпні джерела «палива», включаючи атмосферний кисень. Технологія паливних комірок потребує розроблення нових ефективних протонопровідних мембран. Тому створення наукових основ їх отримання є актуальною, цікавою і досить складною задачею. Іншим, не менш важливим аспектом застосування синтетичних мембран є ціла низка біотехнологічних, хімічних, харчових технологічних процесів. Особливого значення набуває створення мембран для очистки води від техногенних забруднень та удосконалення технологій мембранного опріснення води. Завданням хіміків на сучасному етапі є розробка основ отримання синтетичних матеріалів, які би були не тільки високоефективними у мембранних процесах, але й виготовлялись з доступної сировини за сучасними недорогими технологіями. Все це зумовлює важливість і своєчасність тематики дисертаційної роботи Марії Жигайло.

Підтвердженням актуальності обраної тематики досліджень є включення її до державних науково-технічних програм і проєктів, зокрема, до основних наукових напрямів Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л. М. Литвиненка НАН України. Робота виконувалась в рамках науково-дослідних держбюджетних тем: «Фізико-хімічні закономірності золь-гель синтезу гібридних полімер-кремнеземних наноструктурованих матеріалів з протонопровідними і каталітичними властивостями» (№ держреєстрації 113U001393); «Розроблення фізико-хімічних основ синтезу та модифікації нанокомпозитних мембран з іонообмінними, каталітичними та протонопровідними властивостями 0118U003622), в яких М. Жигайло була одним з виконавців. Важливу частину досліджень вона виконала під час стажування в Інституті дослідження полімерів в м. Дрезден (грант Німецької служби академічних обмінів для докторантів і молодих вчених 2019/2020 ID 57440918).

Для проникнення у механізм процесів формування та отримання синтетичних іонопровідних мембран з потрібними функціональними властивостями авторка застосувала нові нанотехнологічні підходи, зокрема, метод золь-гель синтезу. При цьому нею здійснено вибір відповідних прекурсорів золь-гель процесу і проведено золь-гель перетворення одночасно з УФ-полімеризацією мономерів *in situ*.

Метою дисертаційної роботи стало встановлення закономірностей отримання полімерних та гібридних неорганічних мембран з протонпровідними та іоно-адсорбційними властивостями із застосуванням золь-гель методу.

Хочу наперед зазначити, що з поставленими завданнями дисертантка упоралась успішно, мета роботи досягнута. Нею виконана багатопланова і якісна робота, яка торкається вирішення ряду фундаментальних і прикладних питань, що потребують розвитку і наближають створення нових ефективних протонпровідних мембран для низькотемпературних паливних елементів. Робота приємно вражає своєю насиченістю, кваліфікованим використанням сучасних взаємодоповнюючих методів дослідження, міждисциплінарним підходом до вирішення поставлених завдань.

Застосовуючи комплекс сучасних фізичних і фізико-хімічних методів дослідження, дисертантка виконала велику за обсягом експериментальну роботу, логічно і чітко підпорядковану досягненню поставленої мети. Узагальнення отриманих результатів в руслі сучасних теорій і понять хімічної науки, зокрема, фізичної хімії, дало їй змогу сформулювати науково обґрунтовані висновки і положення, які і складають наукову цінність дисертації.

Основним досягненням представленої роботи є фізико-хімічне обґрунтування наукових підходів до синтезу функціональних зшитих полімерних мембран на основі акрилових та сульфовмісних мономерів. Здійснено модифікацію полімерних мембран золь-гель методом з одержанням гібридних кремнеземно/полімерних мембран шляхом формування кремнеземних доменів у полімерній матриці *in situ* під час УФ-ініційованої полімеризації. Встановлено взаємозв'язок між складом і структурою синтезованих мембран та їхніми фізико-хімічними характеристиками: протонною провідністю, термічною і хімічною стійкістю, механічною міцністю, адсорбційною здатністю. При цьому отримано низку результатів, які становлять наукову новизну представленої дисертаційної роботи.

Наукова новизна

Вперше реалізовано новий підхід до створення протонпровідних мембран, який полягає у використанні двох алкоксиланових прекурсорів у синтезі полімерних та гібридних наноструктурованих неорганічних мембран, що забезпечує їх високу протонну провідність.

Вперше показано, що використання системи прекурсорів ТЕОС/МАПТМС забезпечує формування структури гібридних наноконструктивів

через ковалентне зв'язування органічної та неорганічної складових. Таким чином показана можливість регулювання властивостей мембран шляхом зміни співвідношення прекурсорів золь-гель процесу.

Вперше виявлено компатибілізуючий вплив прекурсора МАПТМС: наявність МАПТМС у золь-гелевій реакційній суміші приводить до формування однорідної мембранної структури, що забезпечується ковалентними зв'язками між полімерною та кремнеземною мережами.

Вперше встановлена суттєва адсорбційна здатність синтезованих полімерних мембран полі(АН-ко-АМПС-ко-АК) та кремнеземно/полімерних мембран SiO₂/полі(АН-ко-АМПС-ко-АК) у процесах видалення іонів Co(II) і Ni(II) з водних розчинів.

Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків.

Отримані в дисертаційній роботі Марії Жигайло наукові положення і висновки є новими, теоретично і експериментально обґрунтованими, оскільки ґрунтуються на достатньо великому масиві експериментальних даних, отриманих з використанням низки фізичних та фізико-хімічних методів, і проаналізованих виходячи з класичних засад фізичної хімії з урахуванням сучасного стану проблеми, тому їхня достовірність не викликає сумніву. Достовірність та обґрунтованість викладених у дисертації наукових положень та висновків забезпечується фаховим вибором та застосуванням апробованих та надійних експериментальних методів - імпедансна спектроскопія, термогравіметрія, диференційна сканувальна калориметрія, динамічний механічний аналіз, сканувальна електронна мікроскопія, електронно-дисперсійний аналіз, ІЧ-спектроскопія та інші. Отримані результати добре узгоджуються між собою, а їх всебічний кваліфікований аналіз підтверджується високим рівнем і обсягом наукових публікацій, успішною апробацією матеріалів дисертації на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

Практична значимість роботи

Розроблені Марією Жигайло шляхи одержання синтетичних протонопровідних та іоно-адсорбційних мембран в умовах фотополімеризації дають можливість створювати на цій основі нові ефективні композитні системи, які можуть бути підґрунтям при розробленні нових видів матеріалів для паливних елементів та мембранних технологій очистки стічних вод. На основі отриманих результатів запропоновано спосіб синтезу полімерних сульфовмісних мембран з іонною провідністю, які призначені для застосування як протонопровідні мембрани у твердотільних паливних елементах. Оригінальне технічне рішення захищено патентом України на корисну модель.

Синтезовані Марією Жигайло полімерні і гібридні кремнеземно/полімерні мембрани запропонованого складу перспективні як протонопровідні мембрани паливних елементів і як адсорбенти іонів важких металів з водних розчинів.

Аналіз змісту дисертаційної роботи

Дисертаційна робота викладена на 199 сторінках друкованого тексту і складається із анотації, вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних літературних джерел (247 найменувань). Робота проілюстрована 91 рисунком та містить 32 таблиці. Побудова роботи традиційна – огляд літератури, потім іде методика експерименту і три розділи оригінальних досліджень.

Перший розділ присвячений огляду сучасного стану проблеми в галузі отримання і властивостей іонопровідних мембран. Авторкою розглядаються мембранні технології, їхнє значення для промисловості, проведено класифікацію мембранних процесів. Як окремий клас мембран розглядаються мембрани для паливних елементів, механізм провідності та методи синтезу. Відзначається, що золь-гель технологія дозволяє поєднувати органічні та неорганічні компоненти на нанорівні при проведенні золь-гель процесу в середовищі органічного полімера або в мономері у процесі одночасної полімеризації *in situ*. Виходячи з аналізу опублікованого наукового матеріалу обгрунтовано основні задачі і напрямки досліджень.

В **другому розділі** наведено фізико-хімічні характеристики і джерела походження речовин, які використовуються у роботі - мономерів, прекурсорів, розчинників, допоміжних речовин. Описано експериментальні методики одержання золь-гель систем, вимірювання їх в'язкості та методики синтезу полімерних та неорганічних матеріалів. Детально описано методи дослідження складу і структури полімерних та гібридних неорганічних матеріалів та дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей. Слід зазначити, що цей розділ написаний досить фахово, чим підтверджується достатньо висока кваліфікація дисертантки як досвідченого експериментатора.

Третій розділ присвячений дослідженню процесів синтезу полімерних та кремнеземно-полімерних протонпровідних матеріалів, дослідженню їх складу і структури. Синтезовано амфіфільні полімери, які включають гідрофобні фрагменти, утворені вуглеводневими ланцюгами, і гідрофільні фрагменти, сформовані функціональними сульфогрупами, які є джерелом протонів. Методом ІЧ спектроскопії ідентифіковано склад, а морфологія поверхні вивчена за допомогою СЕМ. Для отримання неорганічних мембран застосовано золь-гель метод. Встановлено, що динаміка зміни в'язкості досліджуваних золь-гель систем у значній мірі залежить від температури і складу системи. На основі дослідження реологічних властивостей золь-гель систем прекурсорів ТЕОС і МАПТМС підібрано співвідношення компонентів і визначено час досягнення перколяційної точки у процесі гелеутворення. Розроблено та апробовано спосіб синтезу сульфовмісних кополімерів методом УФ-ініційованої кополімеризації, а при проведенні *in situ* одночасного золь-гель процесу алкоксиланових прекурсорів одержано кремнеземно/полімерні наноккомпозити та вивчено їхню структуру та морфологію.

У **четвертому розділі** розглядаються результати досліджень фізико-хімічних властивостей, протонної провідності та іоно-обмінної ємності

синтезованих мембран. Показано, що протонна провідність має досить високі значення і залежить від хімічного складу та морфології композиту, а також визначається ступенем водопоглинання, що в свою чергу залежить від природи мономерів, від вмісту фракції кремнезему та зшивального агента. Найкращий показник встановлено для кремнеземно/полімерної мембрани SiO₂/полі(АН-ко-АМПС-ко-АК-ко-МБА) – $4,6 \times 10^{-2}$ См/см, що співмірно із значенням протонної провідності мембрани Нафіон. З ростом температури провідність мембран зростає. Однак при довготривалому часі експлуатації мембран у паливному елементі проходить часткове їх зневоднення, що спричиняє зменшення протонної провідності. Проведені дослідження термічної стабільності і механічних властивостей дають підстави рекомендувати використання даних типів мембран у низькотемпературних прямих метанольних паливних елементах, оскільки їх термічна деградація починається значно вище робочої температури паливного елемента.

У п'ятому розділі досліджено адсорбційну здатність полімерних та кремнеземно-полімерних мембран, проведено дослідження ступеня їх набрякання. При дослідженні адсорбційної здатності полімерних та неорганічних мембран з видалення іонів важких металів виявлено, що досліджувані полімерні та кремнеземно - полімерні мембрани характеризуються достатньо високою швидкістю адсорбції внаслідок взаємодії іонообмінних груп з іоном металу. Ступінь набрякання мембран є оптимальним для дифузії іона металу в пори матеріалу, а іонообмінні групи мають високу спорідненість з іонами металів. Встановлено вплив рН розчинів солей металів на ефективність вилучення іонів Co(II) і Ni(II) досліджуваними адсорбентами: при підвищенні рН від 2 до 6 спроможність адсорбції запропонованими адсорбентами збільшується. Вивчена кінетика адсорбції іонів Co(II) і Ni(II) з водних розчинів їхніх солей при різних рН синтезованими адсорбентами. Отримані результати проаналізовані в рамках кінетичних моделей Лагергрена псевдо-першого і псевдо-другого порядків.

Висновки дисертаційної роботи ґрунтуються на широкому масиві експериментальних даних, їхньому кваліфікованому аналізі, логічно впливають із результатів роботи та об'єктивно відображають її зміст.

Зауваження і побажання до роботи

1. В розділі 3 авторка стверджує, що «Проведений аналіз ІЧ-спектрів свідчить про успішне проходження фотоініційованої полімеризації мономерів з утворенням полімерної матриці і одночасних реакцій золь-гель процесу...». Проте не визначено, чи відповідає склад вихідних композицій для синтезу протонопровідних матеріалів вмісту вказаних мономерів у готовій синтезованій полімерній мембрані? Дані ІЧ спектроскопії (рис. 3.2, 3.20, 3.23, 3.28 та ін.) надійно підтверджують якісний склад композитів, однак не дають змоги визначити кількісний.

2. Час перколяції і точка гелеутворення – як співвідносяться? Хіба це не однакові процеси? Чому би їх не називати однаково. Перколяція як раптова зміна якогось параметра залежить від концентрації, зокрема, ортофосфорної кислоти (С. 87). Але власне «поріг перколяції» в цьому разі чомусь не визначили.
3. Корисно би було застосувати поняття перколяційної теорії до процесів іонної провідності. Авторка встановила досить складний характер залежності провідності від багатьох чинників – але чому не визначено «поріг перколяції» для концентрації сульфовміних груп, оскільки протонна провідність полімерних мембран значно пов'язана із сульфогрупами (вмістом 2-акриламідо-2-метилпропансульфонової кислоти).
4. У висновку 2 зазначено, що «Оптимізовано умови синтезу та вихідний склад золь-гель систем та мономерних сумішей для одержання полімерних та гібридних неоргано/органічних мембран» На жаль, це не зовсім так. Враховуючи велику кількість чинників, таких як вміст протонопровідних матеріалів, склад полімерної матриці, вміст неорганічного компонента, агента структурування, співвідношенням прекурсорів золь-гель процесу, що часом мають протилежну дію на значення протонної провідності, в роботі доцільно би було використати статистичні методи аналізу, зокрема, повного факторного експерименту і оптимізації отриманих математичних моделей.
5. На С. 158 зазначено: «Розраховано енергію активації протонного переносу для мембран типу НАСП 11,6 - 14,5 – Дж». Викликає питання така розмірність для енергії активації, яку би варто було виразити в кДж/моль (як в табл. 4.7), а ще краще – перерахувати на еВ, як на С.153, що є загальноприйнятим для енергії активації провідності.
6. В табл. 4.3 цифри не відповідають заголовку лівої колонки таблиці, $T_g \times \Delta C_p$ не дорівнює 206,8 та іншим числам, вказаним у нижньому рядку. В чому проблема?
7. На С.169 відзначено, що як за ізотермами адсорбції, так і за результатами СЕМ-аналізу кремнеземно/полімерні мембрани демонструють вищу адсорбційну здатність порівняно з полімерними. Однак ізотерм адсорбції (як залежність адсорбції від концентрації адсорбата) в роботі не наведено, вивчено лише кінетичні закономірності.
8. Традиційні зауваження щодо оформлення і стилю роботи. Слід відзначити належну наукову мову, логічний і послідовний виклад матеріалу, доречні і якісні ілюстрації. Проте є декілька невдалих висловів. Замість «найбільш гомогенну наноструктуру композитів», С.22 - краще було написати «найбільш рівномірну», оскільки композити вже по означенню є гетерогенними системами, питання лише в розмірі частинок (мікро- або нано-) і т. д. Рис.3.11 – підпис до осі X – мав би бути $1/T \cdot 10^3$ (а не 10^{-3}) K^{-1} , до рис. 4.37- невдалий підпис, а на С.157, 165 - друкарські помилки.

Висловлені зауваження не торкаються значимості основних положень і висновків дисертації, її наукової новизни та практичного значення. Результати роботи повною мірою висвітлені у 35 наукових публікаціях, при цьому опубліковано 11 статей, з яких 8 у фахових і закордонних виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз. Матеріали дисертації широко апробовані на наукових конференціях (23 тези доповідей). Отримано 1 патент на корисну модель. Все це дає підстави вважати, що дисертаційна робота Марії Жигайло має високий науковий рівень та відповідає формальним вимогам, що ставляться МОН України до дисертацій доктора філософії з природничих наук.

Представлена робота є завершеним в рамках поставлених завдань дисертаційним дослідженням, в якому отримані нові, науково обґрунтовані результати, які вирішують важливе наукове завдання фізико-хімічного обґрунтування наукових підходів щодо формування полімерних та гібридних неорганічних мембран з протонопровідними та іоно-адсорбційними властивостями із застосуванням золь-гель методу, що має істотне значення для хімічної науки, зокрема, фізичної хімії та суміжних галузей – хімії високомолекулярних сполук, нанохімії, технології композиційних матеріалів.

Дисертація «Полімерні і гібридні неорганічні мембрани з протонопровідними і іоно-обмінними властивостями» за актуальністю, новизною, високим науковим рівнем, вагомістю і практичним значенням отриманих результатів та глибиною їхнього аналізу відповідає вимогам пунктів 6, 7, 8 і 9 “Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44, зі змінами і доповненнями, а також вимогами регламентуючих документів Міністерства освіти і науки України до дисертацій доктора філософії, а її автор — Марія Михайлівна Жигайло заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 - Хімія.

Офіційний опонент:

Доктор хімічних наук, професор,
головний науковий співробітник
кафедри фізичної та колоїдної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка



О. І. Аксіментьєва

