

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу Жигайло Марії Михайлівни

“Полімерні і гібридні неорганічно/органічні мембрани з протонопровідними та іоно-обмінними властивостями”, подану на здобуття наукового ступеня *доктор філософії*

з галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”

Актуальність теми дослідження, зв'язок роботи з тематикою організації.

На сьогодні у промислово розвинутих країнах загострюються проблеми, пов'язані із забезпеченням енергетичною сировиною, та екологічні проблеми, зумовлені викидом в атмосферу значної кількості шкідливих газів. Технологія паливних елементів розглядається як екологічно безпечна альтернатива традиційним способам одержання енергії, оскільки використовує як паливо водень, а побічним продуктом процесу є вода. Ця технологія потужно розвивається у світі, зокрема, в Японії, США, Німеччині. Прогнозується стрімкий розвиток цієї технології у найближчому майбутньому. Протонопровідна мембрана є важливим елементом паливної комірки, від її властивостей залежить продуктивність роботи системи. Невирішеною проблемою, яка потребує розв'язання, є також очистка стічних вод промисловості для можливості їх повторного використання. Серед багатьох способів очистки значну увагу дослідників привертають мембранні системи.

Дисертація Жигайло Марії Михайлівни спрямована на розроблення нових типів мембран для використання у паливних комірках і мембранних технологіях видалення важких металів з водних розчинів, цим обумовлюється її актуальність.

Дисертаційна робота виконувалась у Відділенні фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л.М. Литвиненка НАН України в рамках бюджетної тематики, а саме: “Фізико-хімічні закономірності золь-гель синтезу гібридних полімер-кремнеземних наноструктурованих матеріалів з протонопровідними і каталітичними властивостями” (2013-2017 р.р., № 0113U001393); “Розроблення фізико-хімічних основ синтезу та модифікації нанокомпозитних мембран з іонообмінними, каталітичними та протонопровідними властивостями” (2018 - 2022 р.р., № 0118U003622).

Структура та зміст дисертації.

Дисертація складається із анотації (українською та англійською мовами), переліку умовних скорочень, вступу, п'яти розділів, висновків, списку

використаної літератури. Дисертаційна робота викладена на 199 сторінках друкованого тексту. Виклад матеріалу послідовний.

У вступі авторка дисертаційної роботи формулює мету, завдання дослідження, обґрунтовує актуальність теми, а також визначає об'єкти та предмет дослідження та зазначає особистий внесок у виконання роботи.

У першому розділі дисертантка подає огляд сучасної наукової літератури в області розроблення функціональних полімерів та нанокompatитів з протонопровідними та іоно-обмінними властивостями. Проведений науковий пошук і аналіз стану розроблення проблем дозволив визначити мету і завдання дослідження.

Другий розділ включає опис методик проведених досліджень та характеристик вихідних матеріалів.

Три наступні розділи роботи містять результати власних досліджень авторки. Великий обсяг експериментальних досліджень дозволив отримати цікавий науковий матеріал.

У третьому розділі наведено результати синтезу різних типів протонопровідних мембран методом фотоініційованої полімеризації. Полімерні мембрани синтезовано на основі акрилових мономерів, включаючи сульфовмісні, та сульфовмісного ароматичного мономера. Для синтезу гібридних неорганічних/органічних мембран, які складаються з органічних та неорганічних нанорозмірних блоків, запропоновано спосіб, за яким золь-гель синтез прекурсорів проходить одночасно з УФ-ініційованою полімеризацією. Це забезпечує ковалентне зв'язування органічної та неорганічної складових, що сприяє покращенню характеристик синтезованих мембран. Проаналізовано будову і морфологію одержаних сполук різного складу.

Четвертий розділ містить найбільший обсяг експериментального матеріалу з дослідження властивостей полімерних і гібридних нанокompatитних мембран, необхідних для їхнього використання як протонопровідних мембран у твердотільних паливних елементах. Найважливішою характеристикою мембран для застосування у паливних елементах є їхня протонна провідність. За цим показником одержані мембрани є співмірні з комерційними мембранами типу Nafion. Позитивним аспектом, на мій погляд, є дослідження окиснювальної стабільності мембран, оскільки це важливо при використанні їх у паливних елементах.

Останній п'ятий розділ присвячений вивченню адсорбційної здатності синтезованих полімерних і кремнеземно/полімерних мембран на основі 2-акриламідо-2-метилпропансульфонової кислоти по відношенню до іонів Co(II) і Ni(II) , що визначає можливість їхнього використання як адсорбентів для видалення згаданих іонів з водних розчинів. Кінетика адсорбції проаналізована

в рамках кінетичних моделей Лагергрена псевдо-першого і псевдо-другого порядків та встановлено, що адсорбція металів краще описується рівнянням Лагергрена псевдо-другого порядку, що свідчить про іоно-обмінний механізм процесу.

Висновки логічно випливають із результатів роботи і відображають її зміст.

Наукова новизна дослідження.

У представленій дисертаційній роботі:

1. Вперше досліджено сумарний вплив двох прекурсорів (ТЕОС і МАПТМС) на формування гібридних наноконкомпозитів з використанням золь-гель процесу.
2. Реалізовано спосіб синтезу гібридних неорганічних/органічних мембран з високою протонною провідністю, які складаються з взаємопроникних мереж неорганічної та полімерної фаз, ковалентно пов'язаних між собою, на основі акрилових мономерів та стиренсульфонату натрію і золь-гель систем.
3. Вперше встановлена висока адсорбційна активність синтезованих зшитих сульфоновмісних полімерних і кремнеземно/полімерних мембран у процесі видалення іонів Co(II) і Ni(II) з водних розчинів.

Практичне значення роботи.

До безумовних заслуг роботи належить її практична значимість. Синтезовані матеріали є потенційними кандидатами для практичного використання як протонопровідні мембрани, зокрема, в прямих метанольних паливних елементах і як адсорбенти для очистки стічних вод від важких металів.

Дисертантка є співавторкою патенту на корисну модель.

Висновки, одержані у результаті виконаної роботи, можуть бути використані у подальших наукових дослідженнях для розвитку технології паливних елементів, а також у лекційних курсах з хімії високомолекулярних сполук.

Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків.

Результати дисертаційної роботи Жигайло М.М. є новими, ґрунтуються на достатньо великому масиві експериментальних даних, одержаних з використанням ряду сучасних методів аналізу, а також відтворюваністю результатів.

Отримані дані проаналізовано, виходячи з класичних засад хімії

полімерів і наноконпозиційних матеріалів, з врахуванням сучасного стану проблеми, тому їхня достовірність не викликає сумнівів.

Теоретична інтерпретація результатів у руслі сучасних положень хімії високомолекулярних сполук дала змогу сформулювати науково обґрунтовані висновки.

Повнота викладу матеріалів дисертації в наукових публікаціях.

Результати роботи повною мірою висвітлені в 11 статтях як у вітчизняних, так і у закордонних виданнях. 8 статей опубліковано у наукових періодичних виданнях, що входять до наукометричних баз даних, у т.ч. 3 – у закордонних виданнях, 5 – у виданнях України. Матеріал дисертації пройшов апробацію на ряді конференцій.

Відомості про дотримання наукової доброчесності.

Ознайомившись з дисертаційною роботою Жигайло М. М. “Полімерні і гібридні неорганічні/органічні мембрани з протонопровідними та іоно-обмінними властивостями”, а також з науковими публікаціями авторки не виявлено порушень академічної доброчесності. Узгодженість тексту дисертації з науковими працями дисертантки свідчить про відсутність ознак фальсифікації.

Зауваження до роботи.

До роботи маю наступні питання і зауваження:

1. При дослідженнях термічної поведінки мембран першою стадією деструкції є втрата мембранами вологи, тут варто було б визначити вміст адсорбованої та зв'язаної води. Яке оптимальне значення поглинання води (Розділ 4.1.2); вплив часу експозиції на поглинання води?
2. Чому для УФ-ініційованої полімеризації було використано як фотоініціатор саме 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он (ДМПА)?
3. При дослідженні процесів адсорбції доцільно було б дослідити здатність синтезованих адсорбентів по відношенню до ширшого асортименту металів, а також визначити їхню селективність. Варто було б також оцінити можливу десорбцію металів із синтезованих адсорбентів.
4. За рахунок чого зменшується вага мембрани після її контакту з реагентом Фентона (с. 77)?
5. На Рис. 5.4 і Рис. 5.7 варто було б привести для порівняння СЕМ-зображення зразків полімерів та наноконполімерів до адсорбції іонів металів.

Зазначені вище зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку рецензованого дослідження.

Висновок щодо відповідності дисертації нормам

Дисертація Жигайло Марії Михайлівни “Полімерні і гібридні неорганічно/органічні мембрани з протонопровідними та іоно-обмінними властивостями”, подана на здобуття ступеня *доктор філософії* за спеціальністю 102 “Хімія”, є логічно побудованим і завершеним в рамках поставлених завдань дослідженням, в якій отримано нові наукові результати.

За актуальністю теми дослідження, обсягом проведених експериментів, новизною, повнотою відображення змісту роботи у публікаціях та практичною значимістю рецензована дисертація повністю відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12. 01. 2017 р. “Про затвердження Вимог до оформлення дисертації” (з наступними змінами) та “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 № 44 від 12. 01. 2022 р. зі змінами, внесеними Постановою Кабінету Міністрів України № 341 від 21. 03. 2022 р.

Вважаю, що авторка дисертації, Жигайло Марія Михайлівна, заслуговує присудження їй ступеня *доктор філософії* за спеціальністю 102 “Хімія”.

Офіційний рецензент:
старший науковий співробітник
відділу хімії окиснювальних процесів
Відділення ФХГК ІнФОВ
ім. Л.М. Литвиненка НАН України
к.х.н., ст. дослідник

О. П. Покуца

Підпис к.х.н., ст. досл. Покуци О.П. засвідчую:

Вчений секретар
Відділення ФХГК ІнФОВ
ім. Л.М. Литвиненка НАН України
к.х.н., ст. дослідник



Л. І. Базиляк