

РІШЕННЯ СПЕЦІАЛІЗОВАНОЇ ВЧЕНОЇ РАДИ

ПРО ПРИСУДЖЕННЯ СТУПЕНЯ ДОКТОРА ФІЛОСОФІЇ

Спеціалізована вчена рада Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України, м. Львів, прийняла рішення про присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія” Жигайло Марії Михайлівні на підставі прилюдного захисту дисертації **“Полімерні і гібридні неорганічно/органічні мембрани з протонопровідними та іоно-обмінними властивостями”** 5 жовтня 2022 року.

Жигайло Марія Михайлівна, 1991 року народження, громадянка України, освіта вища: закінчила у 2015 році Львівський національний університет імені Івана Франка, хімічний факультет за спеціальністю 102 “Хімія” та отримала кваліфікацію “Магістр хімії. Викладач хімії.”

Дисертацію виконано у Відділенні фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України.

Науковий керівник: **Євчук Ірина Юрївна**, кандидат хімічних наук, старший дослідник, старший науковий співробітник відділу хімії окислювальних процесів Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України.

Здобувачка має 35 наукових публікацій за темою дисертації, з них 3 статті у наукових виданнях інших держав (Scopus), 5 статей у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз даних (Scopus та/або Web of Science), 3 статті у наукових фахових виданнях України та 1 патент на корисну модель.

1. Zhyhailo M., Yevchuk I., Yatsyshyn M., Korniy S., Demchyna O., Musiy R., Raudonis R., Zarkov A., Kareiva A. Preparation of polyacrylate/silica membranes for fuel cell application by in situ UV polymerization. *Chemija*. – 2020. – V. 31, № 4. – P. 247-254. DOI: 10.6001/chemija.v31i4.4321.

2. Zhyhailo M., Horechyy A., Meier-Haack J., Formanek P., Malanin M., Arnhold K., Schneider K., Scheibner H., Yevchuk I., Fery A. Proton conductive membranes from covalently cross-linked poly(acrylate)/silica interpenetrating networks. *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2021. – V. 306, № 4. – P. 1-11. DOI: 10.1002/mame.202000776.

3. Grigoraviciute-Puroniene I., Yevchuk I., Demchyna O., Zhyhailo M., Rymsha Kh., Babkina N., Shantaliy T., Rachiy B., Kareiva A., Stankeviciute Z., Skaudzius R., Zarkov A., Musiy R. Proton-Conducting Organic-Inorganic Sulfo-Containing Membranes for Fuel Cells. *Materials Science (Medžiagotyra)*. – 2022. – V. 28, №1. – P. 1392-1320. DOI: 10.5755/j02.ms.28440.

У дискусії взяли участь голова і члени спеціалізованої вченої ради:

1. **Опейда Йосип Олексійович**, доктор хімічних наук, професор, головний науковий співробітник відділу хімії окислювальних процесів Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України, без зауважень.

2. **Покуца Олександр Петрович**, кандидат хімічних наук, старший дослідник, старший науковий співробітник відділу хімії окислювальних процесів Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України надав позивну рецензію із зауваженнями:

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 нанокompозитів до адсорбції іонів металів.

3. **Аксіментьсва Олена Ігорівна**, доктор хімічних наук, професор, головний науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка надала позитивний відгук із зауваженнями:

1. У 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 неорганічних 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) К-1, до рис. 4.37- невдалий підпис, а на С.157, 165 - друкарські помилки.

4. **Самарик Володимир Ярославович**, доктор хімічних наук, професор, провідний науковий співробітник кафедри органічної хімії Національного університету “Львівська політехніка” надав позитивний відгук із зауваженнями:

1. Літературний огляд є надто великим. В ньому приділено багато уваги розділам, які мають опосередковане відношення до роботи.

2. В роботі в достатній мірі обґрунтовано вибір мономерів для отримання полімерного матеріалу мембрани. Виникає питання в обґрунтуванні комбінації цих мономерів в складі кополімерів. Зокрема, хотілось б отримати пояснення, для чого одночасно було будувати

кополімер з використанням акрилової кислоти та сульфовмісного мономеру. На мою думку доцільно, тоді було б дослідити властивості кополімеру, що міститься лише сульфовмісний мономер без акрилової кислоти.

3. В якості агентів структурування авторка використала N,N'-метиленабісакриламід і етиленглікольдиметилакрилат. Оптимізовані кількості цих агентів дозволяли автору отримати перехресно зшитий полімерний матеріал з обмеженим набряканням в розчинниках (висока гелю фракція полімеру). В мембрані, крім структурованих полімерних молекул, є додаткове структурування за рахунок неорганічної фази. Таким чином, за даними автора, ми маємо матеріал який є певною комбінацією двох різних за природою гелевих систем. Така природа матеріалу, в значній мірі, визначає його властивості. Тому виникає вагомий питання, як зміняться властивості, і чи вони не будуть більш привабливими, якщо мембрана буде структурована лише за рахунок неорганічної складової.

4. За експериментальними даними наведеними в роботі, можна однозначно зробити висновок, про що збільшення неорганічної складової приводить до вагшого збільшення протонної провідності. Особливо при вищих значеннях температури діапазону що досліджувався в роботі. Це вагомий науковий результат. Було б добре, якщо в роботі авторка навела теоретичне обґрунтування, хоча б на рівні гіпотези, виходячи з існуючих теорій провідності.

5. Вагомим фактором, що визначає працездатність мембрани, є абсорбція метанолу. В роботі лише досліджується ця властивість для отриманих мембран без спроби вплинути на цей фактор, наприклад, складом кополімеру.

5. **Жильцова Світлана Віталіївна**, кандидат хімічних наук, доцент, заступник директора навчально-наукового інституту розвитку академічного потенціалу, доцент кафедри біофізичної хімії, фізики і педагогіки Донецького національного університету ім. Василя Стуса надала позитивний відгук із зауваженнями:

1. При описі методики синтезу золь-гель систем (с. 69) некоректно зазначено, що вода та етанол використовувалися як розчинники, оскільки вода є реагентом у золь-гель процесі.

2. З тексту роботи незрозуміло, чи контролювалася повнота вимивання низькомолекулярних компонентів перед сушінням мембрани, а також наявність адсорбованих залишків після сушіння у вакуумній печі.

3. При описі наведених на рис. 3.24 мікрофотографій поверхні мембран типу НССА (с. 106) зазначено, що причиною утворення пор є випаровування розчинника, хоча з тексту роботи незрозуміло, в якій кількості було використано розчинник, чи застосовувався він для отримання інших полімерних мембран і якщо так, то чому поверхня інших мембран таких пор не містить.

4. На рис. 3.29 (с. 111) не візуалізується масштаб мікроскопічних зображень, тому важко порівнювати та аналізувати наведені мікрофотографії протонно-провідних мембран НАСП різного складу.

5. При аналізі вмісту гель-фракції полімер-неорганічних композитів показано, що мембрана, яка містить неорганічну складову лише на основі ТЕОС (НСА-613-3ГС1), характеризується меншим вмістом гель-фракції порівняно з рештою аналізованих зразків серії. При цьому зроблено припущення, що можливою причиною цього явища є часткове вимивання кремнезему (с. 92), що підтверджується даними аналізу мікроскопічних зображень зразків після обробки ацетоном (с. 96). Водночас, чи означає це, що лише вимивання частинок кремнеземної фази, яке відбувається тільки з поверхневих шарів плівки, спричиняє зменшення ваги мембрани? Можливо, для отримання відповіді на питання, що саме викликає зменшення ваги мембрани в процесі визначення гель-фракції, варто було б проаналізувати розчинник з екстрагованими низькомолекулярними домішками після проведення екстракції. Бо іншою причиною спостережуваного явища може бути ймовірність конкурування процесів формування кремнеземної сітки з утворенням доменів SiO_2 і полімеризації суміші мономерів зі зшивальним агентом і спричинений цим незавершений процес формування полімерної сітки, внаслідок чого екстрагуватиметься не лише кремнезем, а і компоненти не до кінця кополімеризованої суміші мономерів. Також цікаво було б порівняти тривалість золь-гель процесу та фотополімеризації, щоб зіставити можливий ступінь взаємного впливу на формування силоксанової та полімерної сіток.

6. При дослідженні частки поверхні мембран, зайнятої неорганічною фазою, від вмісту МАПТМС (с. 150) варто було б порівняти отриманий результат із даними сканувальної електронної мікроскопії та елементного аналізу ЕДР, наведеними в Розділі 3.

7. При описі отриманих графічних залежностей на рис. 5.9 (с. 170) і даних у табл. 5.8 (с. 171) в тексті роботи використовується термін «коефіцієнт кореляції», проте наведено коефіцієнт детермінації (R^2), який є квадратом коефіцієнта кореляції.

8. В роботі зустрічаються друкарські та стилістичні помилки, а також не зовсім вдалі формулювання, наприклад: «вони [прекурсори] повинні бути швидкими, щоб брати участь у формуванні гелю» (с. 54), «гептагідрат сульфату феруму (III) ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$)» (с. 68), «силіка розміщена по всьому перерізу мембрани» (с. 106), «впровадження кремнезему у полімерну матрицю» (с. 158).

Вищезазначені зауваження в загальному не впливають на високу оцінку дисертаційної роботи Жигайло Марії Михайлівни та можуть бути розглянуті в подальших дослідженнях авторки.

Загальна оцінка роботи і висновок. Дисертаційна робота Жигайло Марії Михайлівни на тему “Полімерні і гібридні неорганічні мембрани з

протонопровідними та іоно-обмінними властивостями” є завершеним науковим дослідженням. Встановлені закономірності синтезу полімерних і неорганічних матеріалів з високою протонною провідністю та адсорбційною здатністю можна використовувати при розробленні нових видів функціональних матеріалів цільового призначення. Запропоновано спосіб синтезу полімерних сульфовмісних мембран з іонною провідністю, які можуть бути застосовані як протонопровідні мембрани у твердотільних паливних елементах, що має важливе значення для галузі 10 “Природничі науки”.

У дисертаційній роботі Жигайло Марії Михайлівни та її наукових публікаціях не виявлено порушень академічної доброчесності. Одержані результати ґрунтуються на великому масиві експериментальних досліджень із використанням сучасних методів аналізу, є науково обґрунтованими. Теоретична інтерпретація результатів проведена на базі сучасних положень фізичної хімії та хімії високомолекулярних сполук.

Крім того, отримані результати можуть бути використані при проведенні лекційних курсів та лабораторних робіт з хімії високомолекулярних сполук, фізичної хімії та матеріалознавства.

За обсягом і змістом, актуальністю, новизною та практичним значенням результатів робота відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. “Про затвердження вимог до оформлення дисертації” та “Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії” (Постанова Кабінету Міністрів України № 44 від 12 січня 2022 р. зі змінами, внесеними Постановою Кабінету Міністрів України № 341 від 21 березня 2022 р.), а її авторка, **Жигайло Марія Михайлівна**, заслуговує присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”.

Результати відкритого голосування :

“За” – 5 членів ради,

“Проти” – 0 членів ради

На підставі результатів відкритого голосування спеціалізована вчена рада Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України, м. Львів, присуджує Жигайло Марії Михайлівні ступінь доктора філософії з галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”.

Голова спеціалізованої
вченої ради



[Signature] проф. Опейда Й. О.

[Signature] членом секретаря