

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0825U000536

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 13-02-2025

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Жигайло Марія Михайлівна

2. Mariia M. Zhyhailo

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-8961-9138

Вид дисертації: доктор філософії

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань: природничі науки

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Освітньо-наукова програма зі спеціальності 102 "Хімія"

Дата захисту: 05-10-2022

Спеціальність за освітою: Хімія

Місце роботи здобувача: Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 03772476

Місцезнаходження: вул. Наукова, буд. 3-а, Львів, 79053, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Академічний

III. Відомості про дисертацію

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): PhD 12

Повне найменування юридичної особи: Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 03772476

Місцезнаходження: вул. Наукова, буд. 3-а, Львів, 79053, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Академічний

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

Повне найменування юридичної особи: Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 03772476

Місцезнаходження: вул. Наукова, буд. 3-а, Львів, 79053, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Академічний

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.15.37.05, 31.25.19.05

Тема дисертації:

1. Полімерні і гібридні неорганічних/органічних мембрани з протонопровідними і іоно-обмінними властивостями
2. Polymer and hybrid inorganic/organic membranes with proton conductive and ion-exchange properties

Реферат:

1. Дисертаційна робота присвячена розробленню нових типів функціональних полімерних і гібридних неорганічних/органічних матеріалів методом УФ-ініційованої полімеризації, який є перспективним завдяки високій продуктивності та екологічності. Для забезпечення матеріалу функції протонної провідності до складу полімеризаційної суміші вводять мономери, що містять протонодонорні сульфо- і карбоксильні групи. Зшити структуру кополімерів забезпечує зшивальний агент. Морфологічна організація мембран включає канали транспортування протонів, які формуються через фазове розділення між гідрофобним полімерним ланцюгом і гідрофільними сульфогрупами. Для синтезу гібридних неорганічних/органічних

мембран застосовано підхід, пов'язаний із хімічним зв'язуванням неорганічного і органічного компонентів нанокompозита. З цією метою використано золь-гелевий прекурсор 3-метакрилоксипропілтриметоксисилан, до складу якого входить акрилатний фрагмент, що впроваджується у полімерний ланцюг, кополімеризуючись з іншими мономерами, і метоксисилільні групи, які у процесі золь-гель перетворення формують кремнеземну мережу, яка додатково зшиває нанокompозит. Золь-гель прекурсор тетраетоксисилан, який також використовується у синтезах, співконденсується з МАПТМС. Золь-гель реакції конденсації гідролізованих прекурсорів проходять під час полімеризації мономерів *in situ*. Таким чином, формується неорганічно/органічна просторово зшита структура гібридного матеріалу з розгалуженою мережею протонопровідних каналів. З використанням описаної стратегії синтезовано декілька типів мембран на основі акрилових та вінілового мономера: полі(акрилонітрил-ко-2-акриламід-2-метилпропансульфонова кислота-ко-акрилова кислота-ко-метиленабісакриламід), полі(акрилонітрил-ко-стиренсульфонат натрію-ко-акрилова кислота-ко-етиленгліколь диметакрилат), полі(акрилонітрил-ко-3-сульфопропілакрилат натрію-ко-етиленгліколь диметакрилат-ко-акрилова кислота), а також гібридні кремнеземно/полімерні мембрани з полімерними матрицями, до складу яких входить ще МАПТМС, та неорганічною складовою – кремнеземною сіткою, сформованою прекурсорами золь-гель процесу. Успішність проведених синтезів підтверджено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями, ЕДР-аналізом, визначенням гель-фракції полімерів. СЕМ-зображення зразків мембран дозволили встановити їхню морфологію. Протонна провідність усіх типів синтезованих мембран є високою. Значення протонної провідності залежать від складу полімерної матриці і зростають в ряду полімерних мембран: полі(АН-ко-АМПС-ко-АК-ко-МБА) > полі(АН-ко-СПАК-ко-АК-ко-ЕГДМА) > полі(АН-ко-ССNa-ко-АК-ко-ЕГДМА). Тестування синтезованих мембран у паливному елементі показали, що протонна провідність мембран є функцією температури і часу експлуатації мембрани. Зі збільшенням температури значення протонної провідності зростає, що зумовлено термоактиваційним характером протонного переносу. Найкращий показник продемонструвала кремнеземно/полімерна мембрана SiO₂/полі(АН-ко-АМПС-ко-АК-ко-МБА) – $4,6 \times 10^{-2}$ См/см, що співмірно із значенням протонної провідності мембрани Нафіон, яка є на даний час мембраною the state-of-the-art. Визначено термічні та механічні показники мембран, які є параметрами, що суттєво визначають продуктивність роботи мембрани у паливному елементі. Термічна деградація мембран проходить у кілька етапів, які визначаються наявністю функціональних груп у кополімері, а також вмістом неорганічного компонента: із введенням золь-гель систем кремнеземних прекурсорів, що формують кремнеземну сітку, пропорційно зростає термостабільність досліджуваних зразків. Важливо відзначити, що значення поглинання метанолу для усіх типів досліджуваних мембран є суттєво нижчими, ніж відповідні значення для мембран типу Нафіон, що визначає можливість їх використання у прямих метанольних паливних елементах. Досліджено адсорбційну здатність синтезованих полімерних і гібридних неорганічно/органічних мембран типу полі(АН-ко-АМПС-ко-АК-ко-МБА) і SiO₂/полі(АН-ко-АМПС-ко-АК-ко-МБА) з видалення іонів важких металів Co(II) і Ni(II), яка складає 87 % для іонів Co(II) і 90 % для іонів Ni(II). Нанопориста структура у кремнеземно/полімерних мембранах сприяє підвищенню ефективності адсорбції. Кінетика адсорбції проаналізована в рамках кінетичних моделей Лагергрена псевдо-першого і псевдо-другого порядків. Встановлено, що адсорбція металів краще описується рівнянням Лагергрена псевдо-другого порядку, що свідчить про іоно-обмінний механізм процесу. Таким чином, полімерні і гібридні кремнеземно/полімерні мембрани запропонованого складу перспективні як протонопровідні мембрани паливних елементів, а також як адсорбенти іонів важких металів з водних розчинів.

2. The dissertation is devoted to the development of the new types of functional polymer and hybrid inorganic/organic materials by UV-initiated polymerization method, which is promising due to high productivity and environmental friendliness. To ensure the proton conductivity function of the material, monomers containing proton-donor sulfo and carboxyl groups are introduced into the polymerization mixture. The cross-linked structure of the copolymers is provided by a cross-linking agent. The morphological organization of the membranes includes proton transport channels, formed through phase separation between hydrophobic polymer chain and hydrophilic sulfo groups. For the synthesis of hybrid inorganic/organic membranes an approach

involving the chemical bonding of inorganic and organic components in nanocomposite has been realized. For this purpose, a sol-gel precursor 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane was used. This precursor includes an acrylate fragment embedded into the polymer chain at copolymerization with other monomers, and methoxysilyl groups, which form a silica network in the process of sol-gel transformation, additionally “sewing” nanocomposite. A sol-gel precursor tetraethoxysilane, which is also used in the synthesis, co-condenses with MAPTMS. Sol-gel condensation reactions of hydrolyzed precursors take place during in situ polymerization of monomers. Thus, an inorganic/organic spatially cross-linked structure of the hybrid material with an extensive network of proton-conducting channels is formed. Using the described strategy, several types of membranes based on acrylic and vinyl monomers were synthesized: poly(acrylonitrile-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid-co-acrylic acid-co-methylenebisacrylamide), poly(acrylonitrile-co-sodium styrene sulfonate-co-acrylic acid-co-ethylene glycol dimethacrylate), poly(acrylonitrile-co-3-sulfopropyl acrylate potassium salt-co-ethylene glycol dimethacrylate-co-acrylic acid), as well as hybrid silica/polymer membranes with polymer matrices with additional component – MAPTMS, and inorganic component – silica network formed by precursors of the sol-gel process. The success of the performed syntheses was confirmed by IR spectroscopic studies, EDR analysis, determination of the gel fraction of polymers. SEM images of membrane samples allowed to establish their morphology. The proton conductivities of all types of synthesized membranes are high. The values of proton conductivity depend on the composition of the polymer matrix and increase in a row: poly(AN-co-AMPS-co-AA-co-MBA) > poly(AN-co-SPAK-co-AA-co-EGDMA) > poly(AN-co-SSS-co-AK-co-EGDMA). Tests of the synthesized membranes in fuel cell have shown that the membrane proton conductivity is a function of the temperature and the operating time. With increasing the temperature the value of proton conductivity enhances evidencing the thermoactive nature of proton transfer. The best characteristic was demonstrated by silica/polymer membrane SiO₂/poly(AN-co-AMPS-co-AA-co-MBA) – 4.6×10^{-2} S/cm, which is commensurate with the value of the proton conductivity of Nafion, which is considered currently as the state-of-the-art membrane. Thermal and mechanical parameters of the obtained membranes were investigated. These parameters are essential ones as they determine the performance of the membrane in fuel cells. Thermal degradation of membranes takes place in several stages, determined by the presence of functional groups in the copolymer, as well as the inorganic component content: the introduction of sol-gel systems of silicon-containing precursors forming silica network causes proportional increasing of thermal stability of the material. It is important to note that the methanol adsorption values for all types of membranes under study are significantly lower than the corresponding values for Nafion type membranes, which determines the possibility of their use in direct methanol fuel cells (DMFC). The adsorption capacity of synthesized polymeric and hybrid inorganic/organic membranes such as poly(AN-co-AMPS-co-AA-co-MBA) and SiO₂/poly(AN-co-AMPS-co-AA-co-MBA) for removal of ions of heavy metals Co(II) and Ni(II) was studied. The adsorption achieved 87% for Co(II) ions and 90% for Ni(II) ions. Nanoporous structure in silica/polymer membranes increases the efficiency of adsorption. Adsorption kinetics was analyzed in the framework of the Lagergren kinetic models of pseudo-first and pseudo-second orders. It was found that the adsorption of metals is better described by the Lagergren pseudo-second order equation, which indicates the ion-exchange mechanism of the process. Thus, polymer and hybrid silica/polymer membranes of the proposed composition are promising as the proton-conducting membranes of fuel cells, as well as the adsorbents of heavy metal ions from aqueous solutions.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Нові речовини і матеріали

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Не застосовується

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- 1. Zhyhailo M.M. Proton conductive organic-inorganic nanocomposite membranes derived by sol-gel method / Zhyhailo M.M., Demchyna O.I., Rymsha Kh.V., Yevchuk I.Yu., Rachiy B.I. // Chemistry & Chemical Technology. – 2019. – V. 13, № 4. – P. 436-443. <https://doi.org/10.23939/chcht13.04.436>.
- 2. Demchyna O.I. UV-curable hybrid organic-inorganic membranes for the use as PEM in fuel cell / Demchyna O.I., Rymsha Kh.V., Zhyhailo M.M., Yevchuk I.Yu., Kochubei V.V. // French-Ukrainian Journal of Chemistry. – 2019. – V. 7, № 1. – P. 81-89. <https://doi.org/10.17721/fujcV7I1P81-89>.
- 3. Zhyhailo M.M. Preparation and characterization of UV-curable cross-linked organic-inorganic membranes / Zhyhailo M.M., Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu., Rachiy B.I., Kochubey V.V. // Питання хімії та хімічної технології. – 2019. – Т. 5. – С. 34-41. <https://doi.org/10.15421/082109>.
- 4. Zhyhailo M. Preparation of polyacrylate/silica membranes for fuel cell application by in situ UV polymerization / Zhyhailo M., Yevchuk I., Yatsyshyn M., Korniy S., Demchyna O., Musiy R., Raudonis R., Zarkov A., Kareiva A. // Chemija. – 2020. – V. 31, № 4. – P. 247-254. <https://doi.org/10.6001/chemija.v31i4.4321>.
- 5. Zhyhailo M. Proton conductive membranes from covalently cross-linked poly(acrylate)/silica interpenetrating networks / Zhyhailo M., Horechyy A., Meier-Haack J., Formanek P., Malanin M., Arnhold K., Schneider K., Scheibner H., Yevchuk I., Fery A. // Macromolecular Materials and Engineering. – 2021. – V. 306, № 4. – P. 1-11. <https://doi.org/10.1002/mame.202000776>.
- 6. Zhyhailo M. UV-curable proton conductive organic-inorganic membranes based on acrylic monomers and sol-gel derived silica / Zhyhailo M., Yevchuk I. // Journal of Chemistry and Technologies. – 2021. – V. 29, № 1. – P. 117-127. <https://doi.org/10.15421/082109>.
- 7. Zhyhailo M.M. Cross-linked composite proton conductive membranes / Zhyhailo M.M., Yevchuk I.Y., Demchyna O.I., Kochubei V.V., Makota O.I. // Physics and Chemistry of Solid State. – 2021. – V. 22, № 4. – P. 775-780. <https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.775-780>.
- 8. Grigoraviciute-Puroniene I. Proton-Conducting Organic-Inorganic Sulfo-Containing Membranes for Fuel Cells / 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. // Materials Science (Medžiagotyra). – 2022. – V. 28, №1. P. 1392-1320. <https://doi.org/10.5755/j02.ms.28440>.
- 9. Zhyhailo M.M. Investigation of viscosity of sol-gel systems based on 3-methacryloxypropyl-trimethoxysilane and tetraethoxysilane / Zhyhailo M.M., Demchyna O.I., Demydova Kh.V., Yevchuk I.Yu. // Вісник НУ “Львівська політехніка”, Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2018. – № 886. – С. 58-66.
- 10. Римша Х. Органо-неорганічні сульфовмісні мембрани для паливних елементів / Римша Х., Жигайло М., Демчина О., Євчук І // Праці наукового товариства ім. Шевченка, Сер. Хімічні науки. – 2018. – Т. LIII. – С. 71-83.
- 11. Rymsha Kh.V. Proton conductive polymer and hybrid polymer-inorganic membranes / Rymsha Kh.V., Zhyhailo M.M., Demchyna O.I., Yevchuk I.Yu. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2019. – Т. 10, №1. – С. 38-47.

Наукова (науково-технічна) продукція: методи, теорії, гіпотези

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПВ:

Винаходи, корисні моделі, промислові зразки

Жигайло М.М., Євчук І.Ю., Демчина О.І., Іващишин Ф.О. Спосіб синтезу сульфовмісного полімерного матеріалу з іонною провідністю. Патент України на корисну модель № 150344, заявл. 6. 09. 2021, опубл. 02. 02. 2022, Бюл. № 5.

Впровадження результатів дисертації: Впровадження не планується

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

- ЄВЧУК Ірина Юріївна
- Iryna Y. Yevchuk

Кваліфікація: к. х. н., с.д., 02.00.04

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглекімії ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 03772476

Місцезнаходження: вул. Наукова, буд. 3-а, Львів, 79053, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Академічний

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

- Аксіментьева Олена Ігорівна
- Olena I. Aksimentyeva

Кваліфікація: д.х.н., професор, 02.00.04

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська, буд. 1, Львів, 79000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Університетський

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Самарик Володимир Ярославович
2. Volodymyr Samaryk

Кваліфікація: д. х. н., професор, 02.00.06**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується**Додаткова інформація:****Повне найменування юридичної особи:** Національний університет "Львівська політехніка"**Код за ЄДРПОУ:** 02071010**Місцезнаходження:** вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, Україна**Форма власності:** Державна**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України**Ідентифікатор ROR:****Сектор науки:** Університетський**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Жильцова Світлана Віталіївна
2. Svitlana V. Zhyltsova

Кваліфікація: к. х. н., доц., 02.00.06**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується**Додаткова інформація:****Повне найменування юридичної особи:** Донецький національний університет імені Василя Стуса**Код за ЄДРПОУ:** 02070803**Місцезнаходження:** вул. 600-річчя, буд. 21, Вінниця, Вінницький р-н., 21021, Україна**Форма власності:** Державна**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України**Ідентифікатор ROR:****Сектор науки:** Університетський**Рецензенти****Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Покуца Олександр Петрович
2. Olexandr P. Pokutsa

Кваліфікація: к.х.н., с.д., 05.17.04**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується**Додаткова інформація:**

Повне найменування юридичної особи: Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 03772476

Місцезнаходження: вул. Наукова, буд. 3-а, Львів, 79053, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Академічний

VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

Опейда Йосип Олексійович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

Опейда Йосип Олексійович

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Киця Андрій Романович

Реєстратор

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна