

NEE-72-33/1
09.04.2024р

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу Рішні Христини Володимирівни "Синтез і властивості органо/неорганічних протонпровідних матеріалів", представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Концепція паливних комірок (ПК) була розроблена W.R. Grove більше 150 років тому. З тих пір багато типів ПК було опубліковано в літературі та доведено до промислового рівня. Серед них гідне місце займають ПК на основі полімерних протонпровідних мембран. У 1970-х роках фірма DuPont запропонувала на ринок перспективну мембрану Nafion на основі полімеру, що містив перфлуорований ланцюг з бічними перфлуорованими етерними відгалуженнями і кінцевими сульфогрупами. Такі мембрани до сих пір активно використовують в ПК завдяки їх хімічній і механічній стійкості та високій протонній провідності в гідратованому стані. Однак вони мають ряд суттєвих недоліків, зокрема, погану провідність при низькій вологості і високій температурі та високу вартість. Тому сьогодні цим мембранам шукають альтернативу, досліджуючи інші модифіковані перфлуоровані матеріали та різноманітні сульфоновані полімери: поліароматичні вуглеводні, полііміди, поліестеркетони, поліарилестерсульфони, полістирол, полібензімідазоли, а також поліелектролітні комплекси, дендритні полімери, нафенті, різноманітні органо/неорганічні композиційні матеріали. Саме на розвиток останнього нового і **актуального** напрямку в цій області, а саме: створення протонпровідних мембран на основі гібридних органо/неорганічних матеріалів і спрямована дисертаційна робота Рішні Х.В. Дана робота виконувалась в рамках кількох держбюджетних тем у Відділенні горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л.М. Литвиненка НАНУ.

Головна **мета роботи**, сформульована автором як створення полімерних матеріалів та гібридних органо/неорганічних нанокомпозитів з високим рівнем протонної провідності для застосування у паливних елементах, виглядає на перший погляд достатньо скромно. Однак автор розгортає свою роботу як цілеспрямоване, ідеологічно продумане та велике за об'ємом фундаментальне дослідження, яке охоплює і кінетичні закономірності формування полімерних та органо/неорганічних мембран різного складу з використанням акрилових мономерів та

золь-гель системи тетраетоксисилану, і ретельні дослідження фізико-хімічних та функціональних властивостей одержаних матеріалів.

Свої основні підходи та ідеї автор викладає у **Вступі** та в літературному огляді, який представлено в **Розділі 1** дисертації. Огляд розпочинає загальний аналіз переваг і перспектив створення і застосування паливних елементів, їх типів та принципів дії, а далі переважна увага надається детальному розгляду існуючих полімерних та полімер/неорганічних протонпровідних мембран, методів їх синтезу і властивостей, моделей іонної та протонної провідності. Літературний огляд гарно написаний; він базується переважно на роботах останнього п'ятнадцятиліття і свідчить про глибоке ознайомлення автора зі світовими досягненнями в цій області. Наприкінці огляду автор робить акцент на виявлених недоліках широко розповсюджених в ПК мембранах Nafion і робить обґрунтований висновок про можливість створення нових органо/неорганічних мембран з покращеними властивостями, націлених на використання в області високих температур, на основі доступних недорогих мономерів та використання золь-гель технології синтезу.

У **Розділі 2** дисертації послідовно і з чітким розумінням кожного аспекту підготовки зразків та проведення експериментів наведено характеристики об'єктів дослідження і методики синтезу та аналізу полімерних і полімер/неорганічних мембран зі змінним співвідношенням акрилових мономерів та різним вмістом неорганічної компоненти. Представлено детальний опис розроблених методик підготовки суміші мономерів, формування золь-гель систем, поєднання органічної та неорганічної складових і умов проведення синтезів, а також надано опис численних фізико-хімічних методів дослідження. Цей розділ, як і вся дисертація, добре структурований, містить всю необхідну інформацію і не залишає жодних сумнівів щодо коректного (професійного) планування та виконання представлених далі експериментальних досліджень.

Найбільший за об'ємом **Розділ 3** дисертації присвячено синтезу і дослідженню властивостей органо/неорганічних мембран за умов постійної частки (20 мас %) неорганічного компонента – золь-гель системи та варіювання у полімерній складовій співвідношення гідрофільних (СПАК і ААм) і гідрофобного (АН) мономерів. В цій частині слід відзначити красиві кінетичні дослідження процесів радикальної фотополімеризації створених органо/неорганічних сумішей з

використанням нетривіального методу лазерної інтерферометрії, а також цілий комплекс різнобічних фізико-хімічних досліджень структури, морфології, термічної стійкості, поверхневих і сорбційних властивостей та провідності готових мембран. Для цього було застосовано цілу низку сучасних методів, таких як ДСК, FTIR, СЕМ, ДТГА, визначення кута змочування, набухання та імпедансної спектроскопії. На основі цих досліджень автору вдалось визначити, зібрати та систематизувати значну кількість різноманітних параметрів, що описують стан одержаних нанокомпозитів і дозволяють прогнозувати їх поведінку у складі паливних елементів. Значний інтерес в цьому розділі викликає спроба провести комп'ютерне моделювання протонної провідності одержаних мембран. Слід всіяко вітати такі зусилля автора, спрямовані на узагальнення своїх досліджень і прогнозування оптимально необхідного складу композитів та умов їх використання для досягнення найвищого рівня провідності. Разом з тим, опис та результати такого моделювання представлені дуже схематично, без необхідних деталей, тому його висновки поки що важко оцінити.

Серія досліджень кінетики утворення та властивостей органо/неорганічних композитів з різним вмістом неорганічної складової (від 10 до 40 мас %) представлена в **Розділі 4** дисертації. Ці експерименти виконувались за аналогічною методологією із застосуванням тих же самих методів, що і у випадку досліджень мембран з різним хімічним складом полімерної складової. Вагомим результатом цих досліджень був висновок про необхідність забезпечення балансу між покращенням міжфазної взаємодії, збільшенням водопоглинання і протонної провідності композитів при зростанні вмісту неорганічної складової та погіршенням їх механічних властивостей. В цій частині роботи слід відзначити одержання і представлення даних ТЕМ разом з ЕФТЕМ аналізом розподілу елементів карбону, силіцію та кисню в ультратонкій плівці однієї з мембран (PS2SG20). Завдяки цьому автор переконливо доводить наявність в даному композиті кремнеземних доменів, які рівномірно розподіляються по всьому об'єму.

Вплив природи сульфовмісного мономеру на властивості полімерних та органо/неорганічних мембран висвітлена в **Розділі 5** дисертації. Тут автор моделює зразки мембран з трьома сульфовмісними мономерами: СПАК, АМПС та ССNa, спираючись на встановлений оптимальний склад полімерного компонента (PS2) та

малий вміст неорганічної складової (10 мас %). Визначено морфологію, хімічний склад, термічні та термофізичні властивості мембран, а також їх водопоглинання. Виявлено суттєві зміни у морфології мембран, температурах склування і деструкції та відсотках зв'язаної води, які обумовлені використанням різних за природою сульфовмісних мономерів.

Найбільший інтерес викликає остання частина роботи, описана в **Розділі 6** дисертації. Тут автор спочатку наводить строгий аналіз всіх позитивних і негативних моментів у створенні протонпровідних органо/неорганічних мембран, а потім з урахуванням цього моделює покращену композицію для досягнення бажаного балансу між водопоглинанням, термічною стійкістю, міцністю та протонною провідністю мембрани. Ключовими положеннями цього моделювання виявились: 1) заміна гідрофільного мономеру ААм на акрилову кислоту (АК) для одержання більш однорідної мономерної суміші та підвищення протонної провідності, 2) заміна зшиваючого агенту (МБА на ЕГДМА) для досягнення кращого контролю розмірів мембрани під час її роботи в ПК, 3) використання ще меншого, ніж 10 мас %, вмісту неорганічної золь-гель системи для забезпечення достатнього рівня міцності мембран. З використанням раніше зазначених методів дослідження та деяких інших, таких як ДМА, а також шляхом тестування серії одержаних мембран безпосередньо у паливному елементі детально охарактеризовано не тільки кінетику синтезу, хімічний склад, морфологію, термічні та сорбційні властивості цих модельних полімерних та полімер/неорганічних мембран, але й їх в'язкопружні властивості, протонну провідність за різних температур (від 20 до 60 °С), транспортні властивості та окиснювальну стійкість.

Безумовними досягненнями даної дисертаційної роботи за своєю **новизною** та **науковим значенням** слід вважати такі результати:

- На основі фундаментальних досліджень процесів синтезу та фізико-хімічних і функціональних властивостей ряду нових полімерних та полімер/неорганічних матеріалів на основі акрилових мономерів та золь-гель систем тетраетоксисилану зроблено значний внесок у створення наукових основ керування їх структурою, морфологією, термічною стійкістю, сорбційними і транспортними властивостями для одержання високоефективних

протонпровідних мембран та їх успішного використання у паливних елементах.

- Вперше встановлено вплив співвідношення гідрофільних і гідрофобного акрилових мономерів у полімерній компоненті органо/неорганічних матеріалів на розвиток реакції фотополімеризації, що відбувається одночасно з золь-гель процесом, та властивості одержаних композитів. Показано, що зі збільшенням відносного вмісту гідрофобного мономеру – акрилонітрилу зменшується швидкість полімеризаційного процесу, а в одержаних композитах збільшується гетерогенність структури, зростає температура склування і зменшується гідрофільність поверхні. При цьому ступінь водопоглинання та протонна провідність проходять через максимум (при вмісті АН у полімерній складовій 32.5 мас %), демонструючи лінійну кореляцію між обома величинами.
- Вперше розкрито вплив неорганічного компонента на процес формування і властивості розроблених органо/неорганічних матеріалів. Зі збільшенням вмісту неорганічної складової зменшується швидкість фотополімеризації, покращується міжфазна взаємодія в одержаному матеріалі, збільшується сорбційна здатність до води і метанолу та протонна провідність матеріалу, але зменшується його температура склування.
- Показано, що хімічна природа сульфовмісного мономеру є суттєвим фактором впливу на структуру, термічні та сорбційні властивості розроблених полімерних та полімер/неорганічних матеріалів.
- Запропоновано оптимізований хімічний склад полімерної складової і одержано серію нових полімерних та полімер/неорганічних мембран з різним вмістом кремнеземної компоненти. Розроблені мембрани показали високий рівень протонної провідності ($3.52 \cdot 10^{-3}$ - $1.12 \cdot 10^{-2}$ См/см), яка збільшувалась з ростом температури від 20 до 60 °С. На базі цих мембран вперше розраховано транспортні характеристики протонпровідних матеріалів, такі як числа носіїв заряду, їх рухливість та коефіцієнт дифузії, а також оцінено енергію протонного переносу.

Результати роботи розкрили напрямки багатопланового впливу на структуру і властивості полімерних та полімер/неорганічних матеріалів для досягнення високого рівня їх протонної провідності, забезпечення необхідної структури, високої термічної стійкості та оптимального поглинання вологи і метанолу. Таким

чином, автор показав реальні шляхи подолання недоліків широко відомих протонних мембран Nafion і одержав нові матеріали, які демонстрували провідність на рівні Nafion 117[®], але мали вищу термостійкість і кращі сорбційні властивості. В цьому полягає велике **практичне значення** представленої дисертаційної роботи.

Окремі **недоліки** роботи і зауваження можна сформулювати таким чином:

- В роботі дуже приваблюють кінетичні дослідження процесів фотополімеризації органо/неорганічних сумішей, що виконані методом лазерної інтерферометрії. Разом з тим, є окремі сумніви в коректності розрахунку цим методом значень конверсії мономерів у різні проміжки часу в присутності неорганічної складової, яка сама змінюється у часі. Дійсно, метод заснований на точному вимірюванні контракції плівки, але в процесі полімеризації і зшивання органічних мономерів відбувається одночасне формування жорсткої неорганічної сітки, що безумовно впливає на величину контракції. Можна передбачати, що утворення більш жорсткої неорганічної сітки поряд з органічною буде зменшувати величину контракції композитної плівки порівняно з контракцією чисто полімерної плівки (без неорганічного компонента) того ж складу і за той же час. Чим більший вміст неорганічної складової, тим більше буде помилка з визначенням контракції і, відповідно, з величиною конверсії органічних мономерів. Щоб розібратися в цьому питанні, автору слід було одержати і навести в дисертації аналогічні кінетичні дослідження щодо змін контракції в процесі твердіння (золь-гель переходу) тільки неорганічного компоненту, але такі дані в роботі відсутні.
- На жаль, автор не до кінця розібрався з ІЧ спектрами одержаних гібридних композицій. Головним чином це стосується групи ν_{N-H} коливань $-NH_2$ фрагментів амідних груп (автор в тексті їх чомусь називає аміногрупами) в області $3100 - 3400 \text{ cm}^{-1}$, які мають дуже чітке віднесення. Зокрема, смуга $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ характеризує ν_{N-H} коливання амідних груп, що утворюють найбільш сильні водневі зв'язки за участю як карбонільного, так і $-NH_2$ фрагментів. Їх називають *цис*-димерами, якщо їх утворюють дві наближених одна до одної, але ковалентно не зв'язаних амідних групи. Але аналогічні за структурою і направленням зв'язки утворюються зазвичай між первинними амідними групами і силанольними групами поверхні кремнезему при адсорбції на ній ПАА. Інші дві

смуги, що перекриваються, відносяться до Н-зв'язаних ($\sim 3350 \text{ см}^{-1}$) та кінцевих (незв'язаних) $-\text{NH}_2$ фрагментів амідних груп ($\sim 3470 \text{ см}^{-1}$) в Н-зв'язаних структурах *транс*-мультимерів. Останні структури утворюються між сусідніми амідними групами уздовж ланцюгів ПАА. Поява цих дуже характерних смуг в ІЧ спектрах одержаних в роботі орґано/неорґанічних матеріалів свідчить, по-перше, про наявність в них після фотополімеризації достатньо протяжних ділянок акриламідних ланок, які утворюють *транс*-мультимери, і по-друге, про можливе утворення сильних водневих зв'язків між акриламідними ланками і силанольними групами неорґанічної сітки. Це, на мою думку, і є головною причиною достатньо однорідної структури одержаного орґано/неорґанічного матеріалу при високому вмісті акриламідного мономеру в реакційній суміші.

- Є також ряд критичних зауважень стосовно даних ДТГА. По-перше, за кривими ТГ і ДТГ не визначено в зразках вміст імобілізованої та адсорбованої вологи, хоча цей метод є класичним у визначенні цього параметру. По-друге, не визначено дійсні температури початку деструкції зразків (як точки перетину кінцевих ділянок кривих ТГ, що відповідають втраті вологи, та подальших ділянок різкої втрати маси на першій стадії деструкції). Те, що пропонує автор замість дійсної температури деструкції, а саме: T_d (5 %) не є фізично обґрунтованим параметром. Далі, не охарактеризовано чітко кількість стадій та підстадій деструкції та їх температурні інтервали для всіх композитів. Зокрема, на рис. 3.7 зразки PS1SG20-PS3SG20 крім ділянки втрати вологи, яку не вважають стадією деструкції, характеризуються 2-ма стадіями термодеструкції та двома підстадіями (в межах 1-ї стадії), тоді як для зразків PS4SG20-PS7SG20 характерно вже 3 окремих стадії деструкції. Дані ДТГА, представлені на рис. 6.7, взагалі не повні (обмежуються температурою $400 \text{ }^\circ\text{C}$), тому кількість стадій та підстадій термоокиснювальної деструкції визначити неможливо. Нарешті, у автора немає чіткості і в розумінні можливих хімічних перетворень, що відбуваються на кожній стадії у випадках, коли деструкція йде в інертній атмосфері та на повітрі. Проте стосовно термічної (без участі кисню) та термоокиснювальної (за участю кисню) деструкції принаймні чистого ПАА в літературі є багато інформації. Зокрема, детально описуються реакції імідизації (зшивання) Н-зв'язаних амідних груп уздовж ланцюгів ПАА та між ланцюгами,

а у випадку приєднання кисню за $T > 300$ °C – реакції утворення алкільних, алкоксильних та пероксильних радикалів, які викликають ланцюгові процеси повного руйнування макромолекул. Проведення детального аналізу можливих хімічних процесів в синтезованих органо/неорганічних композитах при підвищених температурах хоча б на основі даних літератури не тільки прикрасило б дисертаційну роботу, але й дозволило б автору більш детально представити, описати і порівняти вірогідну поведінку мембран різного складу в умовах їх використання в паливних комірках.

- Останнє зауваження стосується оформлення дисертації. Зокрема, на вісі ординат ІЧ спектрів не пишуть “Інтенсивність” (інтенсивність чого?), а пишуть або “Т” чи “Пропускання” (якщо це – первинний спектр), або “D” (де $D = \lg T_0/T_v$), “Оптична густина” чи “Поглинання” (якщо в спектрі проводиться базова лінія і враховується фон), або співвідношення “ $D_v/D_{\text{вн.ст.}}$ ” (якщо ІЧ спектр нормується на величину поглинання смуги внутрішнього стандарту).

Висловлені зауваження, уточнення і побажання мають переважно рекомендаційний та дискусійний характер і не знижують наукових і практичних досягнень даної роботи. Дисертація Римши Х.В. включає великий обсяг нових систематизованих і обговорених наукових результатів, а також реально одержаних нових органо/неорганічних полімерних матеріалів. Поставлені завдання успішно виконані шляхом використання вдало підібраних фізичних та фізико-хімічних методів дослідження, що робить встановлені закономірності і зроблені висновки повністю **достовірними**. Дисертація виконана й викладена на високому науковому рівні, дуже гарно оформлена, містить у кожному розділі доречні вступ і заключення, а її результати мають велике значення для подальшого розвитку цього перспективного наукового напрямку і створення нових гібридних мембран для паливних комірок. Отже, дана дисертаційна робота є гарним внеском в розвиток хімії, фізико-хімії та технології полімерних матеріалів.

Результати дисертації відображені у 32 наукових публікаціях. Серед них: 10 статей у наукових вітчизняних виданнях, 3 з яких опубліковано у виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз даних, а 1 стаття опублікована у закордонному науковому виданні, що також включене до міжнародних наукометричних баз. За одержаними результатами одержано 1 патент на корисну

модель та опубліковано 20 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях. Публікації та автореферат повністю відповідають змісту дисертаційної роботи.

Вважаю, що представлена дисертаційна робота "Синтез і властивості органо/неорганічних протонпровідних матеріалів" є завершеною науковою працею, яка за актуальністю, рівнем і об'ємом досліджень, новизною результатів, їх науковим і практичним значенням та ступенем обґрунтованості висновків повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, визначених п.п. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р.), а її автор, Римша Христина Володимирівна, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент –
 провідний науковий співробітник
 відділу фізики полімерів
 Інституту хімії високомолекулярних сполук
 Національної академії наук України,
 доктор хімічних наук, професор,
 заслужений діяч науки і техніки України



Желтоножська Т.Б.

*Згідно з х.н., професора
 Желтоножської Т.Б. засвідчую*

*Заст. директора з наукової роботи
 ІУВС НАН України
 К. х. н.*



В. Минаєк