

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

к.х.н. Баранчикова Александра Евгеньевича

на диссертационную работу Голубенко Даниила Владимировича

«Синтез и транспортные свойства ионообменных мембран на основе функциональных полимеров, привитых на полиалифатические плёнки»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела

Диссертационная работа Голубенко Д.В. посвящена разработке новых подходов к синтезу и модификации привитых ионпроводящих мембран на основе функционализированного полистирола, в том числе гибридных композитных материалов, анализу транспортных свойств мембран (ионная проводимость и селективность). Актуальность работы обусловлена значительным вниманием научного сообщества к созданию функциональных материалов для альтернативной энергетики, в том числе ионпроводящих полимерных мембранных материалов. Их использование в водородно-воздушных низкотемпературных топливных элементах и различных проточных батареях, является достаточно перспективным. В указанных устройствах мембранные материалы играют роль селективного барьера, пропускающего определённые типы ионов/молекул и одновременно разделяющего камеры мембранно-электродных модулей. Для создания новых и оптимизации существующих технологий мембранных материалов необходима разработка новых способов их получения и детальный анализ протекающих в них транспортных процессов.

Одним из наиболее перспективных методов модифицирования полимеров с точки зрения создания на их основе мембранных материалов является радиационно-индуцируемая прививочная сополимеризация (РИПС). Данный метод заключается в прививке функционального мономера на предварительно облучённую высокоэнергетическим излучением инертный

полимер, например полиэтилен (ПЭ). Универсальность РИПС как метода синтеза ионообменных мембран заключается в широком выборе базовых полимерных материалов, методов их активации, состава мономеров для прививки и методов их последующей функционализации.

Диссертационная работа Голубенко Д.В. сфокусирована на разработке новых методов синтеза ионообменных мембранных материалов методом РИПС, а также анализу механизмов ионного транспорта в ионообменных мембранах различного состава. В связи с этим, диссертационная работа Голубенко Д.В. является безусловно **актуальной**.

На основании результатов, полученных обработкой значительного объема экспериментальных данных, диссертантом разработан новый метод синтеза привитого сополимера с использованием УФ-активации вместо традиционных источников высокоэнергетического излучения, проведён синтез катионообменных мембранных материалов различного состава на основе сополимеров полиметилпентен-полистирол. Определено влияние степени прививки и сшивки на ионообменную ёмкость и влагосодержание полученных материалов, определяющих их транспортные свойства – ионную проводимость и селективность.

Получены гибридные композиты на основе привитых катионообменных полимеров, модифицированных аморфными оксидами циркония, титана и кремния, определено влияние содержания неорганического компонента на транспортные свойства материалов. Полученные экспериментальные данные об уменьшении ионообменной ёмкости мембран, содержащих основные оксиды, объяснены образованием ионных связей между поверхностью частиц и функциональными группами мембран.

Установлены взаимосвязи между подвижностью ионов H^+ , Li^+ , Na^+ , Cs^+ и молекул воды в привитых катионообменных материалах и составом мембран

(степени прививки и сшивки, влагосодержания), а также внешними условиями (температура и относительная влажность окружающей среды).

Перечисленные положения указывают на высокую степень научной **новизны** диссертационной работы.

Полученные в ходе работы привитые мембранные материалы протестированы в топливном элементе. Показано, что использование созданных материалов обеспечивает достижение топливным элементом мощностных характеристик, аналогичных достигаемым при использовании коммерческих мембран Nafion®, которые обладая непревзойденными характеристиками отличаются крайне высокой стоимостью. Продемонстрирована перспективность использования полученных в рамках работы мембран в установках обратного электролиза. Таким образом результаты работы отличаются высокой **практической значимостью**.

Диссертация изложена на 122 стр., содержит 15 таблиц и 42 рисунка. Список цитированной литературы охватывает 219 источников. Работа построена по классической схеме: Введение – Обзор литературы – Экспериментальная часть – Обсуждение результатов.

Обзор литературы позволяет составить полное представление о предмете исследования (полимерных мембранных материалах) и методах анализа их свойств.

Экспериментальная часть работы описана достаточно подробно, свидетельствуя о корректности и высоком уровне проведенных экспериментов. В работе использованы различные взаимодополняющие методы анализа, согласованность полученных экспериментальных результатов позволяет сделать вывод об их достоверности.

Обсуждение результатов выполнено на высоком уровне. Сделанные выводы логично опираются на полученные экспериментальные данные и

представляются обоснованными. Отдельно стоит отметить часть работы по исследованию подвижности молекул воды и различных однозарядных катионов в матрице ионпроводящих материалов в зависимости от температуры и относительной влажности окружающей среды, дающих данные о механизме ионного транспорта в данном типе материалов. Безусловным достоинством работы является и анализ механических свойств полученных материалов, крайне важных с точки зрения практического использования.

Тексты автореферата и диссертации позволяют заключить, что **поставленные в работе цели и задачи выполнены**, содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа Д.В. Голубенко несомненно является оригинальным исследованием. Результаты работы опубликованы в ведущих международных рецензируемых журналах, в том числе Journal of Membrane Science (импакт-фактор 8.742), International Journal of Hydrogen Energy (импакт-фактор 5.816) и Separation and Purification Technology (импакт-фактор 7.312). В общей сложности по результатам работы опубликовано в 8 статьях в профильных рецензируемых журналах.

К диссертации есть ряд замечаний, имеющих, в значительной степени, дискуссионный и рекомендательный характер и не ставящих под сомнение основные положения диссертации и выводы.

1. При УФ-облучении полиметилпентена происходило образование свободных радикалов в форме ROO^{\bullet} , о чем свидетельствуют данные спектроскопии ЭПР. В работе не описан механизм образования таких радикалов в полиметилпентене. Проводили ли оценку концентрации таких радикалов или скорости их формирования /дезактивации в условиях УФ-облучения? Регистрировали ли образование других радикалов при облучении?

2. В диссертации указано, что степень сшивки определяли как объемную долю добавленного в реакционную смесь дивинилбензола. Не проводили ли дополнительную оценку степени сшивки путем определения свойств полученных сополимеров? Кроме того, степень прививки полистирола определяли гравиметрически по степени прироста массы полимера. Такое определение представляется не совсем корректным, поскольку оно не учитывает различие молярных масс мономеров в составе сополимера, кроме того оно не учитывает сополимеризации дивинилбензола.
3. К сожалению, в диссертации не приведены дифрактограммы полученных материалов, не обсуждается характер их изменения при химическом модифицировании полимера. С точки зрения функциональных свойств полимерных материалов содержание в них кристаллической и аморфной фаз является достаточно значимым.
4. Структуру полученных материалов, в том числе композиционных, стоило дополнительно исследовать методами малоуглового рассеяния. Результаты таких измерений могли бы в существенной степени дополнить структурную часть работы, дать ценную информацию о размере пор в мембранах, а также о размере частиц неорганических допантов.

Представленные замечания не снижают общей положительной оценки исследования. Диссертационная работа Голубенко Д.В. по целям, задачам и результатам соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела и требованиям, изложенным в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842) и 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 26

октября 2018 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела.

кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
лаборатории синтеза функциональных
материалов и переработки
минерального сырья ИОНХ РАН,
119991, г. Москва, Ленинский
просп., 31

«20» 10 2021 г.

Баранчиков Александр
Евгеньевич

Контактная информация:
e-mail: a.baranchikov@yandex.ru
телефон: +7(495)633-85-34

Подпись руки
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным
отд. ИОНХ РАН



СВЕДЕНИЯ ОБ ОППОНЕНТЕ

по диссертационной работе **Голубенко Даниила Владимировича** на тему
«Синтез и транспортные свойства ионообменных мембран на основе функциональных полимеров, привитых на полиалифатические плёнки»
 представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела

Фамилия Имя Отчество оппонента	Баранчиков Александр Евгеньевич
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	02.00.01 – Неорганическая химия
Учёная степень и отрасль науки	кандидат химических наук
Учёное звание	–
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук
занимаемая должность	ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
Почтовый индекс, адрес	119071, г. Москва, Ленинский пр-т., 31
Телефон	+7(495)633-85-34
Адрес электронной почты	a.baranchikov@yandex.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. A.L. Popov, M.A. Abakumov, I.V. Savintseva, A.M. Ermakov, N.R. Popova, O.S. Ivanova, D.D. Kolmanovich, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov. Biocompatible dextran-coated gadolinium-doped cerium oxide nanoparticles as MRI contrast agents with high T_1 relaxivity and selective cytotoxicity to cancer cells // J. Mater. Chem. B. 2021. V.9. P.6586–6599. DOI: 10.1039/D1TB01147B

2. S.A. Lermontov, A.N. Malkova, N.A. Sipyagina, A.E. Baranchikov, G.P. Kopitsa, A.S. Bespalov. Hydrophobization of organic resorcinol-formaldehyde aerogels by fluoroacylation // *J. Fluorine Chem.* 2021. V.244. 109742. DOI: [10.1016/j.jfluchem.2021.109742](https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109742)
3. A.V. Agafonov, A.S. Kraev, A.A. Egorova, A.E. Baranchikov, S.A. Kozyukhin, V.K. Ivanov. Polydimethylsiloxane elastomers filled with rod-like α -MnO₂ nanoparticles: An interplay of structure and electrorheological performance // *Polymers.* 2020. V.12(12). 2810. DOI: [10.3390/polym12122810](https://doi.org/10.3390/polym12122810)
4. A.L. Nikolaeva, I.V. Gofman, A.V. Yakimansky, E.M. Ivan'kova, I.V. Abalov, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov. Polyimide-based nanocomposites with binary CeO₂/nanocarbon fillers: conjointly enhanced thermal and mechanical properties // *Polymers.* 2020. V.12. 1952. DOI: [10.3390/polym12091952](https://doi.org/10.3390/polym12091952)
5. T.O. Kozlova, A.E. Baranchikov, D.A. Kozlov, A.V. Gavrikov, G.P. Kopitsa, A.D. Yapryntsev, K.B. Ustinovich, A. Chennevière, V.K. Ivanov. 1D ceric hydrogen phosphate aerogels: noncarbonaceous ultra-flyweight monolithic aerogels // *ACS Omega.* 2020. V.5(28). P.17592–17600. DOI: [10.1021/acsomega.0c02061](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02061)
6. A.L. Nikolaeva, I.V. Gofman, A.V. Yakimansky, E.M. Ivan'kova, N.S. Guliy, O.S. Ivanova, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov. Interplay of polymer matrix and nanosized dopant with regard to thermo-oxidative and pyrolytic decomposition: CeO₂ nanoparticles in a milieu of aromatic polyimides // *Mater. Today Commun.* 2020. V.22. 100803. DOI: [10.1016/j.mtcomm.2019.100803](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100803)
7. Kh.E. Yorov, A.N. Khodan, A.E. Baranchikov, V.V. Utochnikova, N.P. Simonenko, A.N. Beltiukov, A. Kanaev, V.K. Ivanov. Superhydrophobic and luminescent highly porous nanostructured alumina monoliths modified with

- tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V.293. 109804. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109804
8. A.V. Agafonov, A.S. Kraev, M.A. Teplonogova, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov. First MnO₂-based electrorheological fluids: High response at low filler concentration // Rheol. Acta. 2019. V.58. P.719–828. DOI: 10.1007/s00397-019-01175-7
 9. T. Plakhova, A. Romanchuk, S. Butorin, A. Konyukhova, A. Egorov, A. Shiryaev, A. Baranchikov, P. Dorovatovskii, T. Huthwelker, E. Gerber, S. Bauters, A. Scheinost, V. Ivanov, S. Kalmykov, K. Kvashnina. Towards the surface hydroxyl species in CeO₂ nanoparticles // Nanoscale. 2019. V.11. P.18142–18149. DOI: 10.1039/C9NR06032D
 10. Kh.E. Yorov, S.Yu. Kottsov, A.E. Baranchikov, O.V. Boytsova, M.A. Kiskin, E.A. Varaksina, G.P. Kopitsa, S.A. Lermontov, A.A. Sidorov, V. Pipich, A. Len, V.K. Ivanov. Photoluminescent porous aerogel monoliths containing {ZnEu} complex: the first example of aerogel modified with a heteronuclear metal complex // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V.92(2). P.304–318. DOI: 10.1007/s10971-019-04958-9
 11. I.V. Gofman, A.L. Nikolaeva, A.V. Yakimansky, O.S. Ivanova, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov. Unexpected selective enhancement of the thermal stability of aromatic polyimide materials by cerium dioxide nanoparticles // Polym. Adv. Technol. 2019. V.30(6). P.1520–1524. DOI: 10.1002/pat.4583
 12. A.V. Medved'ko, A.I. Dalinger, V.N. Nuriev, V.S. Semashko, A.V. Filatov, A.A. Ezhov, A.V. Churakov, J.A.K. Howard, A.A. Shiryaev, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov, S.Z. Vatsadze. Supramolecular organogels based on N-benzyl, N'-acylbispipidinols // Nanomaterials. 2019. V.9. 89. DOI: 10.3390/nano9010089
 13. M.N. Rummyantseva, A.F. Nasriddinov, S.A. Vladimirova, S.D. Tokarev, O.A. Fedorova, I.V.

	<p>Krylov, K.A. Drozdov, A.E. Baranchikov, A.M. Gaskov. Photosensitive organic-inorganic hybrid materials for room temperature gas sensor applications // <i>Nanomaterials</i>. 2018. V.8. 671. DOI: 10.3390/nano8090671</p> <p>14.S.A. Lermontov, N.A. Sipyagina, A.N. Malkova, S.G. Vasil'ev, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov. Aerogels with hybrid organo-inorganic 3D network structure based on polyfluorinated diacids // <i>J. Fluorine Chem.</i> 2018. V.207. P.67–71. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.01.006</p> <p>15.A.V. Agafonov, O.I. Davydova, A.S. Kraev, O.S. Ivanova, O.L. Evdokimova, T.V. Gerasimova, A.E. Baranchikov, V.V. Kozik, V.K. Ivanov. Unexpected effects of activator molecules' polarity on the electrorheological activity of titanium dioxide nanopowders // <i>J. Phys. Chem. B</i>. 2017. V.121. P.6732–6738. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04131</p>
--	--

кандидат химических наук,
 ведущий научный сотрудник
 лаборатории синтеза функциональных
 материалов и переработки
 минерального сырья ИОНХ РАН,
 119991, г. Москва, Ленинский
 просп., 31

«20» 10 2021 г.



Баранчиков Александр
 Евгеньевич

