

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора

ИОНХ РАН,

чл.-корр. РАН, д.х.н.

К.Ю. Жижин

«19» сентября 2021 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация «Синтез и транспортные свойства ионообменных мембран на основе функциональных полимеров, привитых на полиалифатические плёнки» выполнена в Лаборатории ионики функциональных материалов ИОНХ РАН.

Голубенко Даниил Владимирович будучи студентом химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова приступил к работе в ИОНХ РАН с 2012 г. под научным руководством к.х.н. Каравановой Ю.А. С 2017 года обучался в аспирантуре ИОНХ РАН под научным руководством чл.-корр. РАН Ярославцева А.Б. В 2020 соискатель Голубенко Д.В. году был зачислен на должность младшего научного сотрудника.

Диссертационная работа Голубенко Д.В. носит как фундаментальный, так и прикладной характер. В процессе выполнения работы были разработаны новые подходы к синтезу и модификации ионпроводящих мембран на основе сульфированного полистирола (ПС) привитого методом радиационно-индуцируемой прививочной полимеризации на плёнки из полиметилпентена (ПМП) и полиэтилена (ПЭ), установлен ряд закономерностей "состав – структура – свойство" для исследуемых привитых мембран. Показано, что на скорость и максимальную степень привики ПС влияет: время синтеза, доза УФ-облучения, количество добавленного сшивающего агента, концентрация полистирола в реакционной смеси и степень кристалличности исходного полимера. Показано, что чем выше

степень прививки и чем ниже степень сшивки, тем выше ионная проводимость и ниже селективность мембран.

Методом *in situ* получена серия гибридных мембран на основе привитых катионообменных мембран и неорганических оксидов кремния, титана, циркония. Показано что внедрение неорганических оксидов разной природы является эффективным способом контроля влагосодержания, проводимости и селективности ионообменных мембран.

Проведено сравнительное исследование мембран на основе привитого сульфированного ПС и ПМП (мембраны GCM) с Nafion® в мембранно-электродных блоках водородно-воздушных топливных элементов. Показано что мембранно-электродные блоки на основе мембран GCM не уступают таковым на основе Nafion® при испытании в системе, не оптимизированной для последней. Это свидетельствует о перспективности разработки привитых мембран с более стабильной матрицей для водородной энергетики.

Личное участие. Соискателем осуществлён синтез всех мембран, в том числе и гибридных, полученных из привитого сополимера ПС и ПМП, изучены транспортные и физико-химические свойства как привитых мембран на основе привитого сополимера ПС и ПМП так и на основе сополимера ПС и ПЭ, проведена обработка результатов, моделирование, сформулированы положения и выводы, выносимые на защиту.

Достоверность полученных результатов подтверждается комплексом современных инструментальных методов (импедансная спектроскопия, ИК- и ЯМР спектроскопия, рентгенофазовый анализ, электронная сканирующая и просвечивающая микроскопия, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия). Все полученные результаты опубликованы в рецензируемых изданиях и широко обсуждались на научных конференциях в том числе международных. Высокая оценка работы соискателя научным сообществом подтверждается рядом наград за лучший доклад среди молодых учёных, а также грантом Президента РФ и стипендиями Президента и Правительства РФ.

Новизна и практическая значимость исследования.

В процессе выполнения работы разработан новый метод синтеза привитого сополимера ПМП и полистирола с помощью УФ-активации. Исследована кинетика прививки стирола, в том числе влияние на неё добавления сшивающего агента (дивинилбензола) на УФ-облучённый ПМП двух марок с различной кристалличностью. На основе привитого сополимера ПМП-ПС получены и охарактеризованы серия катионообменных мембран с различным составом. Впервые получены и охарактеризованы гибридные привитые ионообменные мембраны допированные неорганическими оксидами ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 . Для объяснения уменьшения ионообменной ёмкости и проводимости гибридных мембран допированных основными оксидами – ZrO_2 , впервые предложен механизм образования солевых мостиков между функциональными группами мембраны и поверхностью частиц. На основе полученных данных установлен ряд новых и подтверждён ряд уже известных закономерностей "состав – структура – свойство" характерных для привитых ионообменных мембран. Впервые, с помощью различных физико-химических методов исследована взаимосвязь подвижности ионов H^+ , Li^+ , Na^+ , Cs^+ в привитых катионообменных мембранах на основе сульфированного полистирола от состава мембран (степени прививки и сшивки, влагосодержания) и различных внешних условий (температуры и влажности окружающей среды).

Благодаря оптимизации состава и метода синтеза, получена серия привитых катионообменных мембран с выдающимся соотношением ионной проводимости и селективности превосходящим многие известные ионообменные мембраны. Внедрение неорганических оксидов позволяет изменять соотношение проводимости и селективности, что также можно рассматривать как метод «настройки» свойств мембран под определённый процесс. Подобная оптимизация свойств мембран необходима для обеспечения максимальной эффективности мембранных технологий, что очевидно экономит ресурсы и уменьшает экологический след.

Привитые ионообменные мембраны на основе ПС-ПМП сополимера были протестированы в топливном элементе. Мембранно-электродные блоки на их основе по вырабатываемой мощности оказались на одном уровне с коммерческой перфторированной мембраной Nafion®. Учитывая значительно меньшую стоимость компонентов для синтеза привитых мембран, это говорит о перспективах привитых мембран как более доступного материала для ТЭ. Согласно расчётам благодаря высокой проводимости и селективности привитые мембраны перспективны в процессе обратного электролиза. Эти данные позволяют утверждать, что привитые ионообменные мембраны на основе функционализированного ПС и ПМП полученные методом УФ-активации являются перспективными материалами для альтернативных источников энергии.

Ценность научных работ соискателя состоит в разработке нового метода синтеза привитого сополимера ПМП и полистирола с помощью УФ-активации, синтезе и исследовании серии катионообменных мембран на основе нового привитого сополимера, в том числе гибридных, исследовании взаимосвязи подвижности ионов H^+ , Li^+ , Na^+ , Cs^+ в привитых катионообменных мембранах на основе сульфированного полистирола от состава мембран (степени прививки и сшивки, влагосодержания) и различных внешних условий (температуры и влажности окружающей среды).

В работе соискателя Голубенко Д.В. исследовались привитые катионообменные мембраны, которые по составу являются полимерными органическими материалами. Также исследовались гибридные мембраны на основе привитых катионообменных мембран и серии неорганических оксидов, которые по природе являются гибридными материалами, то есть состоят из органического и неорганического компонентов. Диссертационная работа Голубенко Д.В. соответствует паспорту специальности 02.00.21–химия твёрдого тела (отрасль наук – химические), а именно по пунктам:

П.1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов.

П.2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов.

П.3. Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов.

П.5. Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов.

П.6. Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах.

П.7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов.

Основные материалы диссертационной работы опубликованы в 8 статьях в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus. Все издания входят в перечень научных изданий, рекомендованных ВАК России для опубликования основных научных результатов диссертации, а также в перечень научных изданий, рекомендованных ИОНХ РАН для опубликования основных научных результатов диссертации, представленных для защиты в диссертационные советы ИОНХ РАН. Результаты работы представлены в виде докладов и обсуждены на всероссийских и международных конференциях, по результатам которых опубликованы 16 тезисов докладов.

Список публикаций.

Статьи

1. D. V Golubenko, E. V Gerasimova, A.B. Yaroslavtsev, Proton conductivity and performance in fuel cells of grafted membranes based on polymethylpentene with radiation-grafted crosslinked sulfonated polystyrene, Int. J. Hydrogen Energy. (2021). doi:10.1016/j.ijhydene.2021.01.102.
2. Volkov, V.I.; Chernyak, A. V.; Golubenko, D. V.; Tverskoy, V.A.; Lochin, G.A.; Odjigaeva, E.S.; Yaroslavtsev, A.B. Hydration and Diffusion of H⁺, Li⁺, Na⁺, Cs⁺ Ions in Cation-Exchange Membranes Based on Polyethylene- and Sulfonated-Grafted Polystyrene Studied by NMR Technique and Ionic Conductivity Measurements. Membranes (Basel). 2020, 10, 272, doi:10.3390/membranes10100272.
3. D. V. Golubenko, R. R. Shaydullin, A. B. Yaroslavtsev, “Improving the conductivity and permselectivity of ion-exchange membranes by

- introduction of inorganic oxide nanoparticles: impact of acid–base properties”, *Colloid and Polymer Science*, 2019, 297, 741–748. doi: 10.1007/s00396-019-04499-1.
4. D. V. Golubenko, G. Pourcelly, A. B. Yaroslavtsev, “Permselectivity and ion-conductivity of grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpenten and sulfonated polystyrene”, *Separation and Purification Technology*, 2018, 207, 329–335. doi: 10.1016/J.SEPPUR.2018.06.041.
 5. D. V. Golubenko, A. B. Yaroslavtsev, “New approach to the preparation of grafted ion exchange membranes based on UV-oxidized polymer films and sulfonated polystyrene”, *Mendeleev Communications*, 2017, 27, 572–573. doi:10.1016/j.mencom.2017.11.011
 6. D. V. Golubenko, E. Yu. Safronova, A. B. Ilyin, N. V. Shevlyakova, V. A. Tverskoi, L. Dammak, D. Grande, A. B. Yaroslavtsev, “Influence of the water state on the ionic conductivity of ion-exchange membranes based on polyethylene and sulfonated grafted polystyrene”, *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 197, 192–199. doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.05.015
 7. D. V. Golubenko, E. Yu. Safronova, A. B. Ilyin, N. V. Shevlyakova, V. A. Tverskoi, G. Pourcelly, A. B. Yaroslavtsev “Water state and ionic conductivity of grafted ion exchange membranes based on polyethylene and sulfonated polystyrene”, *Mendeleev Communications*, 2017, 27, 380–381 doi:10.1016/j.mencom.2017.07.020
 8. E. Y. Safronova, D. V. Golubenko, N. V. Shevlyakova, M.G. D'yakova, V. A. Tverskoi, L. Dammak, D. Grande, A. B. Yaroslavtsev, “New cation-exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems”, *Journal of Membrane Science*, 2016, 515, 196–203. doi:10.1016/j.memsci.2016.05.006.

Тезисы докладов

1. А.Б. Ярославцев, И.А. Стенина, Д.В. Голубенко. Мембранные материалы для альтернативной энергетики// Тезисы докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 2019. Санкт-Петербург. Т.3., С. 355.
2. V. Volkov, A. Chernyak, O. Yarmolenko, V. Tverskoy, D. Golubenko. Hydration and ionic transport in ion exchange membranes on NMR data// Тезисы докладов Международной Конференции “*Ion transport in Organic and Inorganic Membranes*”. 2019. Сочи. С. 356-358.
3. Д.В. Голубенко, А.Б. Ярославцев. Гетерогенные ионообменные мембраны с повышенной селективностью// Тезисы докладов

- Международной конференции “*Экстракция и мембранные методы в разделении веществ*”. 2018. Москва. С. 9-10.
4. Д.В. Голубенко, А.Б. Ярославцев. Привитые ионообменные мембраны на основе полиметилпентена и функционализированного полистирола для электромембранных процессов// Тезисы докладов Международной конференции “*Экстракция и мембранные методы в разделении веществ*”. 2018. Москва. С. 123-124.
 5. D.V. Golubenko, A.B. Yaroslavtsev. Synthesis of grafted anion exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpenthen and functionalized polystyrene// Тезисы докладов 14-ой Международной конференции “*Fundamental problems of solid state ionics*”. Russia, Chernogolovka. 2018. P. 296.
 6. A.B. Yaroslavtsev, D.V. Golubenko. Heterogeneous membranes. Current state and prospects// Тезисы докладов 14-ой Международной конференции “*Fundamental problems of solid state ionics*”. Russia, Chernogolovka. 2018. P. 256.
 7. Д.В. Голубенко, Р. Р. Шайдулин, А. Б. Ярославцев. Транспортные свойства привитых катионообменных мембран на основе УФ-окисленного полиметилпентена и сульфированного полистирола// Тезисы докладов *VIII Конференции Молодых Учёных по Общей и Неорганической Химии*. Москва. 2018. С. 208-209.
 8. Р.Р. Шайдулин, Д.В. Голубенко. Сшивание полиэлектролита ионообменных мембран неорганическими оксидами// Тезисы докладов *VIII Конференции Молодых Учёных по Общей и Неорганической Химии*. Москва. 2018. С. 198-199.
 9. R. Shaydullin, D. Golubenko, A. Yaroslavtsev. Ionic cross-linking by zirconium dioxide as a method to impact on the transport properties of ion exchange membranes// Тезисы докладов Международной Конференции “*Ion transport in Organic and Inorganic Membranes*”. Russia, Krasnodar. 2018. P. 255.
 10. D. Golubenko, R. Shaydullin, A. Yaroslavtsev. Conductivity and permselectivity of grafted cation exchange membranes based on sulfonated polystyrene and UV-oxidized PolyMethylPenthen (PMP) // Тезисы докладов Международной Конференции “*Ion transport in Organic and Inorganic Membranes*”. Russia, Krasnodar. 2018. P. 103.
 11. D.V. Golubenko, R.R. Shaydullin, A.B. Yaroslavtsev. Grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polyaliphatic films// Тезисы докладов Международной Конференции “*MELPRO*”. Чехия, Прага. 2018. P. 50.

12. D. Golubenko, A. Yaroslavtsev. Polymethylpentene: the optimum material for ion exchange membranes fabrication by UV post-grafting// Тезисы International Conference “*Ion transport in Organic and Inorganic Membranes*”, Krasnodar, Russia, 23-28 May 2017, 146-148 (устный доклад)
13. A. Yaroslavtsev, D. Golubenko, A. Ilyin, I. Stenina, V. Tverskoy. The relationship between proton containing groups structure, mobility and transport properties of ion-exchange membranes// Тезисы докладов Международной Конференции “*Ion transport in Organic and Inorganic Membranes*”. Краснодар. 2017. P. 391-393.
14. E. Safronova, D. Golubenko, V. Tverskoi, A. Yaroslavtsev. New cation exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems// Тезисы докладов Международной Конференции “*PERMEA*”. Чехия, Прага. 2016. P. 60.
15. D.V. Golubenko, Yu.A. Karavanova, A.B. Yaroslavtsev. New grafted ion-exchange membranes based on polypropylene and sulfonated polystyrene-divinylbenzene// Тезисы докладов Международной Конференции “*Ion transport in Organic and Inorganic Membranes*”. Краснодар. 2016. P. 105-106.
16. Д.В. Голубенко, Ю. А. Караванова, А. Б. Ярославцев. Новые катионообменные мембраны на основе сульфированного привитого сополимера полипропилена со сшитым полистиролом// Тезисы докладов XIII Всероссийской конференции (с международным участием) «*МЕМБРАНЫ-2016*». Нижний Новгород. С. 66-68.

Таким образом, диссертация Голубенко Д.В. является научно-квалификационной работой, в которой решены важные задачи для химии твёрдого тела – синтезированы и исследованы материалы на основе сульфированного полистирола привитого на полиметилпентен и полиэтилен, в том числе гибридные мембраны с неорганическими оксидами кремния, титана, циркония, разработан новый метод синтеза привитых сополимеров, для исследуемых материалов установлен ряд закономерностей "состав – структура – свойство" с акцентом на таких транспортных свойствах как ионная проводимость, селективность, диффузионная проницаемость в различных условиях.

Диссертация Голубенко Д.В. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении диссертационных степеней»,

утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института 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.

Диссертация «Синтез и транспортные свойства ионообменных мембран на основе функциональных полимеров, привитых на полиалифатические плёнки» Голубенко Даниила Владимировича рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела.

Заключение принято на заседании коллоквиума лаборатории ионики функциональных материалов ИОНХ РАН от 15 июня 2021 г. Присутствовало на заседании 10 человек, из них докторов наук - 2, кандидатов химических наук - 4.

Результаты голосования: «за» - 10 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел.

Протокол коллоквиума лаборатории ионики функциональных материалов ИОНХ РАН от 15 июня 2021 г.

Зав. лаб. ионики функциональных материалов
чл.-корр. РАН, д.х.н.

Ярославцев А.Б.



Удостоверяю
Зав. протокольным
отд. ИОНХ РАН

Ярославцев А.Б.

