

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертационную работу Юровой Полины Анатольевны «Композиционные материалы на основе катионообменных мембран с оксидами церия, циркония или поли(3,4-этилендиокситиофеном)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 - Химия твердого тела (Химические науки).

### **Актуальность темы диссертации**

Перспективным направлением улучшения транспортных свойств коммерческих ионообменных мембран является их модификация компонентами органической и неорганической природы. Наиболее распространенными допантами являются оксиды кремния, циркония, титана или церия, а также проводящие полимеры: полианилин и поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT). Особый интерес представляет синтез модифицирующего агента непосредственно в порах мембранны, которые ограничивают рост и размер получаемых частиц, что приводит к повышению влагосодержания, протонной проводимости и селективности материала. В связи с этим диссертационная работа Юровой П.А., посвященная получению и изучению транспортных свойств композиционных мембранных материалов на основе промышленных катионообменных гетерогенных и гомогенных мембран и оксидов циркония, церия или поли(3,4-этилендиокситиофена), является **актуальным** научным исследованием. Актуальность и важность проблематики данной диссертационной работы подтверждена поддержкой этой тематики грантами Российского научного фонда и Российского фонда фундаментальных исследований.

### **Содержание, достоверность и новизна основных выводов и результатов диссертации**

Диссертация Юровой П.А. по **содержанию и структуре** полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она состоит из введения, трех глав, выводов и

списка использованных источников (168 наименований). Работа изложена на 141 странице печатного текста, содержит 21 таблицу и 52 рисунка.

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, четко обозначены цель и задачи, сформулированы положения, выносимые на защиту. В первой главе диссертации представлен достаточно подробный литературный обзор, который отражает современные достижения в исследуемой области и характеризуется глубоким анализом российских и зарубежных публикаций. На основе изучения литературы автором аргументировано проведено обоснование выбора объектов, цели, задач и методов исследования. Во второй главе описан синтез материалов и экспериментальные методы их исследования. Третья глава содержит результаты исследования полученных функционализированных оксидов циркония и церия, мембранных материалов на основе перфторированных мембран МФ-4СК и Nafion-117 или гетерогенных мембран МФК и RALEX и оксидов циркония и церия с функционализированной поверхностью, а также мембранны Nafion-117 и PEDOT. Анализ большого объема экспериментальных данных позволил автору выявить образцы с максимальной ионной проводимостью и наибольшей селективностью, перспективные для применения в низкотемпературном водородно-кислородном топливном элементе или в электродиализе для разделения многокомпонентных растворов. В заключении работы суммируются основные выводы, сделанные на основании выполненного исследования.

**Достоверность и обоснованность** полученных в диссертации Юровой П.А. результатов подтверждаются системным подходом автора к изучению физико-химических характеристик и транспортных свойств полученных композиционных мембран; сопоставлением полученных результатов с литературными данными; использованием современных методов исследования физико-химических свойств образцов (рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, элементный анализ, термогравиметрический анализ, импедансная спектроскопия, газовая хроматография и др.), а также успешным испытанием материалов с улучшенными характеристиками в качестве твердого полиэлектролита в

топливном элементе, разделительной диафрагмы в электродиализаторе и ПД-сенсора при анализе ряда лекарственных препаратов.

Основные результаты настоящей диссертации отмечены несомненной новизной. Впервые исследовано влияние поверхностной модификации сульфо- или фосфорнокислотными группами оксидов циркония и церия на их свойства. Разработаны способы модификации мембран методом *in situ* оксидами циркония или церия с функционализированной поверхностью, проведена оценка влияния количества, введенного допанта и способа его обработки на транспортные свойства полученных материалов. Впервые изучены процессы полимеризации 3,4-этилендиокситиофена в матрице мембранны Nafion-117, показано влияние допанта на проводимость мембранных материалов.

### **Значимость результатов для науки и практики**

Научная ценность полученных Юровой П.А. результатов заключается в углублении фундаментальных знаний в области химии твёрдого тела. Выполненное в диссертационной работе систематическое исследование физико-химических характеристик композиционных материалов на основе катионообменных мембран с оксидами церия, циркония или поли(3,4-этилендиокситиофеном) позволило автору выявить влияние модификации на процессы ионного переноса в гомогенных и гетерогенных мембранах, их диффузионные характеристики, селективность и газопроницаемость.

Полученные в диссертационной работе Юровой П.А. результаты, несомненно, имеют практическое значение, поскольку открывают возможность получать мембранные материалы с высокой селективностью и ионной проводимостью, пониженной проницаемостью для газов и растворов электролитов, перспективные для использования в качестве полиэлектролита в низкотемпературных топливных элементах. Автором убедительно показана эффективность полученных материалов в мембранны-электродном блоке водород-кислородного топливного элемента и высокая чувствительность

образцов Nafion-117/PEDOT к местным анестетикам и сульфациетамиду при использовании этих композиционных мембран в качестве ПД-сенсоров.

Диссертация написана хорошим языком и логично выстроена, что свидетельствует о глубоком знании автором вопросов, связанных с темой исследования. Однако по диссертации имеются **замечания и вопросы**:

1. Недостаточно убедительно в автореферате сформулирована теоретическая значимость работы. При перечислении задач исследования не совсем корректной является формулировка «Разработать методы синтеза композиционных материалов», так как в работе использовались коммерческие образцы ионообменных мембран, а разрабатывались методы синтеза различных модификаторов в поровом пространстве мембран.

2. В работе получено очень много различных модификаций гомогенных и гетерогенных мембран. Например, в таблице 6 на с. 43 диссертации только гибридных материалов, содержащих оксиды циркония и церия, представлено 35 образцов. Насколько воспроизводятся характеристики мембран, модифицированных в одинаковых условиях? Проводились ли такие эксперименты?

3. Одним из важнейших вопросов при модификации мембран является стабильность характеристик получаемых материалов. На с. 112-113 диссертации приведены результаты, свидетельствующие о стабильности в течение 52 часов вольтамперных характеристик гетерогенных мембран, модифицированных функционализированным оксидом циркония. Проводились ли какие-либо оценки стабильности образцов Nafion-117/PEDOT, учитывая способность модификатора менять степень окисления?

4. Для оценки селективности ионообменных мембран автор использует экспериментальные данные по коэффициенту взаимной диффузии катионов, характеризующему скорость переноса противоионов, и коэффициенту проницаемости при диффузии раствора электролита через мембрану в воду, который лимитируется коионами, в данном случае, анионами. Однако представленное на с. 12 автореферата значение числа переноса аниона в

высокоселективной мембране МФ-4СК, равное 0,3, ставит под сомнение корректность такого расчета.

5. На с. 47 диссертации на рис. 14 представлена схема ячейки для измерения проводимости мембран. Почему графитовые электроды имеют разный размер, и какая величина площади использовалась при расчете электропроводности мембраны?

6. В разделе «Теоретическая и практическая значимость работы» указано, что разработан способ получения материалов Nafion-117/PEDOT, допированных методом *in situ* на половину длины, для использования в ПД-сенсорах, однако в тексте диссертации этот способ не описан. В чем его оригинальность?

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки результатов диссертационной работы Юровой П.А., которая вносит существенный вклад в развитие химии твердого тела.

### **Оценка содержания диссертации**

Диссертация Юровой П.А. является законченной научно-исследовательской работой, содержащей новые результаты о физико-химических и транспортных свойствах ионообменных мембран, модифицированных оксидами циркония или церия с функционализированной поверхностью и поли(3,4-этилендиокситиофеном). Обращает на себя внимание большое количество публикаций автора в высокорейтинговых журналах, которые достаточно полно отражают основные результаты диссертации. Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации.

Работа Юровой П.А. отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует паспорту специальности 1.4.15 – химия твёрдого тела (отрасль наук – химические). По актуальности темы, достоверности экспериментальных результатов, обоснованности и значимости выводов диссертационная работа Юровой П.А. «Композиционные материалы на основе катионаобменных мембран с оксидами церия, циркония или поли(3,4-этилендиокситиофеном)»

соответствует критериям, указанным в п. 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335) и пунктами 2.1-2.5 "Положения о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук" от 18 января 2022 г. Автор диссертации, Юрова Полина Анатольевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 - Химия твердого тела (Химические науки).

Официальный оппонент,  
доктор химических наук, профессор,  
профессор кафедры физической химии  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный  
университет»  
Кононенко Наталья Анатольевна

Кононенко

«21» апреля 2022 года

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»  
Почтовый адрес: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.  
Тел. 8-861-2199573, e-mail: kononenk@chem.kubsu.ru



## Сведения об оппоненте

По диссертационной работе Юровой Полины Анатольевны на тему  
«Композиционные материалы на основе катионообменных мембран с  
оксидами церия, циркония или поли(3,4-этилендиокситиофеном)»,  
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по  
специальности 1.4.15 – Химия твёрдого тела (химические науки)

|  |  |
|--|--|
| Фамилия Имя Отчество оппонента   | Кононенко Наталья Анатольевна  |
| Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация   | 02.00.05 электрохимия  |
| Учёная степень и отрасль науки   | Доктор химических наук   |
| Полное название организации, являющейся основным местом работы   | Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»   |
| Занимаемая должность   | Профессор кафедры физической химии   |
| Почтовый индекс, адрес   | 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.   |
| Телефон  | 8-861-2199573  |
| Адрес электронной почты  | kononenk@chem.kubsu.ru   |
| Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций) | <p>1. Д. С. Кудашова, Н. А. Кононенко, М. А. Бровкина, И. В. Фалина Изучение деградации перфторированной мембранны в процессе работы в водородном топливном элементе // Мембранны и мембранные технологии. 2022, Т. 12, № 1, с. 29-37</p> <p>2. Кононенко Н.А., Демина О.А., Лоза Н.В., Долгополов С.В., Тимофеев С.В. Теоретическое и экспериментальное исследование предельного диффузионного тока в системах с модифицированными перфторированными сульфокатионитовыми мембранны // Электрохимия. 2021. Т. 57, № 5, с.283–300</p> <p>3. Andreeva M., Loza N., Kutenko N., Kononenko N. Polymerization of aniline in perfluorinated membranes under conditions of electrodiffusion of monomer and oxidizer</p> |

- // Journal of Solid State Electrochemistry. 2020. Vol. 24, No. 1. P. 101-110.  
doi.org/10.1007/s10008-019-04463-7
4. Natalia V. Loza, Irina V. Falina, Natalia A. Kononenko, Daria S. Kudashova. Some aspects of polyaniline template synthesis within and on the surface of perfluorinated cation exchange membrane // Synthetic Metals 261 (2020) 116292. DOI 10.1016/j.synthmet.2020.116292.
5. Филиппов А.Н., Кононенко Н.А., Фалина И.В., Тицкая Е.В., Петрова Д.А. Электродиффузионные характеристики бислойных мембран, модифицированных галлуазитом // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82, № 1. С. 106–118. DOI: 10.31857/S002329122001005X
6. Демина О.А., Фалина И.В., Кононенко Н.А., Заболоцкий В.И. Исследование необменной сорбции электролитов различной природы гетерогенной сульфокатионитовой мембраной // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 2. С. 148-154.
7. Кононенко Н.А., Лоза Н.В., Андреева М.А., Шкирская С.А., Даммак Л. Влияние электрического поля при химическом синтезе полианилина на поверхности гетерогенных сульфокатионитовых мембран на их структуру и свойства // Мембранные технологии. 2019. Т. 9, № 4. С. 266-276. DOI: 10.1134/S2218117219040035
8. Petrova D.A., Filippov A.N., Kononenko N.A., Shkirskaya S.A., Timchenko M.O., Ivanov E.V., Vinokurov V.A., Lvov Yu.M. Perfluorinated hybrid membranes modified by metal decorated clay nanotubes // Journal of Membrane Science. 2019. Vol. 582. P. 172-181.
9. Фалина И.В., Попова Д.С., Кононенко Н.А. Морфология и транспортные свойства гибридных материалов на основе перфторированных мембран, полианилина и платины // Электрохимия, 2018. Т. 54, № 11, с. 936-943
10. Filippov A., Petrova D., Ivanov E., Lvov Y., Vinokurov V., Falina I., Kononenko N. Transport asymmetry of novel bi-layer hybrid perfluorinated membranes on the base of MF-4SC modified by halloysite nanotubes with platinum // Polymers. 2018. Vol.10. № 4. p. 366.

11. Andreeva M.A., Gil V.V., Pismenskay N.D., Dammak L., Kononenko N.A., Larchet C., Grande D., Nikonenko V.V. Mitigation of membrane scaling in electrodialysis by electroconvection enhancement, pH adjustment and pulsed electric field application // Journal of Membrane Science. 2018. Vol.549. P.129-140. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.005>

Доктор химических наук, профессор,  
профессор кафедры физической химии  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный  
университет»  
Кононенко Наталья Анатольевна

*Кононенко*

«21» апреля 2022 года

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Кубанский государственный университет»  
Почтовый адрес: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.  
Тел. 8-861-2199573, e-mail: [kononenk@chem.kubsu.ru](mailto:kononenk@chem.kubsu.ru)

